

Zur Kenntnis von Sulfandiphosphonsäuren

Armin Fäßler

1962



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555213_0084

ZUR KENNTNIS VON SULFANDIPHOSPHONSÄUREN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Armin Fäßler

aus

Regensburg

November 1962



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Max Schmidt
2. Prof. Dr. -Ing. Dr. h. c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 14. November 1962

Satz und Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1961 bis Juli 1962 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Professor Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt

möchte ich an dieser Stelle für die mir jederzeit gewährte Unterstützung und für seine zahlreichen Anregungen bei der Durchführung der Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen.

Für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln danke ich gleichzeitig dem Vorstand unseres Institutes

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg

sehr herzlich.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Aufgabenstellung	1
B. Beschreibung der Ergebnisse	2
I. Allgemeines	2
II. Geschichtlicher Rückblick	3
III. Ausgangsmaterialien	5
a) Darstellung von Monothiophosphorsäure	5 (25)
1) Darstellung von Natriummonothiophosphat	5 (25)
2) Darstellung von Monothiophosphorsäure	5 (25)
b) Darstellung von Sulfanen	5 (26)
1) Darstellung von Schwefelwasserstoff	5 (26)
2) Darstellung von Rohsulfan	6 (27)
3) Darstellung von Disulfan und Trisulfan	6 (27)
4) Darstellung von Tetrasulfan	6 (28)
c) Darstellung von Dichlorsulfanen	6 (29)
1) Darstellung von Dichlormonosulfan	6 (29)
2) Reinigung von Dichlordisulfan	7 (30)
3) Darstellung von Dichlortrisulfan	7 (30)
4) Darstellung von Dichlortetrasulfan	7 (31)
5) Darstellung von Dichlorpentasulfan	7 (31)
6) Darstellung von Dichlorhexasulfan	8 (32)
7) Darstellung von Dichlorheptasulfan	8 (32)
8) Darstellung von Dichloroctasulfan	8 (32)
IV. Analysenmethoden	8 (33)
a) Phosphatbestimmung	8 (33)
b) Bestimmung des Chlors in Chlorsulfanen	8 (33)
c) Chloridbestimmung nach Mohr.	9 (34)
d) Bestimmung des Schwefels in Thiophosphaten	9 (34)
e) Bestimmung des Schwefels nach Wurtzschmitt	9 (35)
f) Bestimmung von Barium	9 (35)

	Seite
V. Darstellung der Sulfandiphosphonsäuren	10 (36)
1) Darstellung der Trisulfandiphosphonsäure	10 (36)
2) Darstellung des Bariumsalzes der Trisulfandiphosphon- säure	11 (37)
3) Sulfitabbau der Trisulfandiphosphonsäure	11 (37)
4) Cyanidabbau der Trisulfandiphosphonsäure	13 (38)
5) Darstellung der Tetrasulfandiphosphonsäure	14 (39)
6) Darstellung des Bariumsalzes der Tetrasulfandiphosphon- säure	15 (40)
7) Sulfitabbau der Tetrasulfandiphosphonsäure	15 (40)
8) Cyanidabbau der Tetrasulfandiphosphonsäure	16 (41)
9) Darstellung der Pentasulfandiphosphonsäure	16 (41)
10) Darstellung des Bariumsalzes der Pentasulfandiphosphon- säure	17 (42)
11) Sulfitabbau der Pentasulfandiphosphonsäure	17 (43)
12) Cyanidabbau der Pentasulfandiphosphonsäure	17 (43)
13) Darstellung der Hexasulfandiphosphonsäure	18 (43)
14) Darstellung des Bariumsalzes der Hexasulfandiphosphon- säure	18 (44)
15) Sulfitabbau der Hexasulfandiphosphonsäure	18 (45)
16) Cyanidabbau der Hexasulfandiphosphonsäure	19 (45)
17) Darstellung der Heptasulfandiphosphonsäure	19 (45)
18) Darstellung des Bariumsalzes der Heptasulfandiphosphon- säure	20 (46)
19) Sulfitabbau der Heptasulfandiphosphonsäure	20 (47)
20) Cyanidabbau der Heptasulfandiphosphonsäure	20 (47)
21) Darstellung der Octasulfandiphosphonsäure	21 (47)
22) Darstellung des Bariumsalzes der Octasulfandiphosphon- säure	21 (48)
23) Sulfitabbau der Octasulfandiphosphonsäure	21 (48)
24) Cyanidabbau der Octasulfandiphosphonsäure	22 (49)
25) Darstellung der Nonasulfandiphosphonsäure	22 (49)
26) Darstellung des Bariumsalzes der Nonasulfandiphosphon- säure	22 (50)
27) Sulfitabbau der Nonasulfandiphosphonsäure	23 (50)
28) Cyanidabbau der Nonasulfandiphosphonsäure	23 (50)
29) Darstellung der Dekasulfandiphosphonsäure	23 (51)

	Seite
30) Darstellung des Bariumsalzes der Dekasulfandiphosphon- säure	24 (51)
31) Sulfitabbau der Dekasulfandiphosphonsäure	24 (52)
32) Cyanidabbau der Dekasulfandiphosphonsäure	24 (52)
C. Beschreibung der Versuche	25
(Die Seitenzahlen sind unter Abschnitt B beigelegt)	
D. Zusammenfassung	53
E. Literaturverzeichnis	55

A. Aufgabenstellung

Zahlreiche, im Laufe der letzten Zeit durchgeführte Untersuchungen zeigten, daß an Schwefel gebundener Wasserstoff leicht mit an Schwefel gebundenem Halogen reagiert unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Entstehung einer Schwefel-Schwefel-Bindung. Diese Möglichkeit sollte im Rahmen dieser Arbeit angewendet werden, um Sulfandiphosphonsäuren darzustellen. Diese Aufgabe konnte gelöst werden. Im Folgenden sind die Ergebnisse beschrieben.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Allgemeines

Die Polythionsäuren $H_2S_xO_6$ galten für lange Zeit als eine besondere Klasse von Schwefelsäuren, die sich nur schwer sinnvoll in die Gruppe der anderen Schwefelsäuren einordnen ließ. Mit der Erweiterung unserer Kenntnisse über die Chemie des Schwefels und vor allen Dingen kettenförmiger Schwefelverbindungen stellte sich aber immer mehr heraus, daß diese Stoffklasse eigentlich nicht so sehr vom Standpunkt der Schwefelsäuren aus, sondern viel sinnvoller als Derivate der kettenförmigen Sulfane aufzufassen sind. Als Schwefelsäuren werden sie deshalb bezeichnet, weil die Enden der Schwefelketten durch Sulfonsäuregruppen besetzt sind. Da man heute neben den Grundkörpern der Sulfane, den Polyschwefelwasserstoffen, eine ganze Reihe anderer Sulfanderivate kennt, wie etwa die Halogensulfane und Pseudohalogensulfane oder die Alkyl- bzw. Arylsulfane, wurden die Polythionsäuren in letzter Zeit als Sulfandisulfonsäuren aufgefaßt. Das Studium ihres Verhaltens hat gezeigt, daß diese Auffassung richtig ist. Wenn man die Enden der Schwefelketten durch Sulfonsäuregruppen absättigen kann, dann sollte es aber auch möglich sein, andere Säuregruppen an die Enden der Schwefelketten anzulagern und so z.B. Sulfandiphosphonsäuren oder auch Sulfandikarbonsäuren zu synthetisieren. Solche Verbindungen waren bisher noch nicht bekannt. Ihre Existenz würde erneut beweisen, daß die Polythionsäuren innerhalb der Säuren des Schwefels keine Sonderstellung einnehmen, ja im eigentlichen Sinn gar nicht dazu gehören, sondern vielmehr ein Beispiel unter vielen möglichen Derivaten der Sulfane darstellen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, die Klasse der Sulfan-diphosphonsäuren zu erschließen, deren prinzipielle Existenz durch Vorversuche in unserem Arbeitskreis bereits wahrscheinlich gemacht worden war.

Der naheliegendste Weg zu ihrer Synthese schien die Kondensation von Monothiophosphorsäure mit Chlorsulfanen. Die Umsetzung von SH-Gruppen mit SCl -Gruppen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Ausbildung von Schwefel-Schwefel-Bindungen hat sich in den letzten Jahren wiederholt sehr bewährt.

Während die Tetrathiophosphorsäure, die ja drei reaktionsfähige SH-Gruppen im Molekül enthält, nach Untersuchungen in unserem Arbeitskreis mit Chlorsulfanen unter Bildung von hochpolymeren Produkten reagiert, sollte die Monothiophosphorsäure, die ja nur eine kondensationsfähige SH-Gruppe enthält, unter entsprechenden Bedingungen zu den gesuchten Sulfan-diphosphonsäuren führen:



II. Geschichtlicher Rückblick

1843 J.J. BERZELIUS ¹

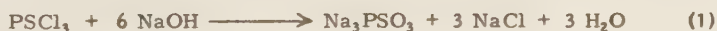
Berzelius stellte die ersten Beobachtungen über Thiophosphorsäuren an. Durch Zusammenschmelzen von Phosphorsulfiden mit Metallsulfiden und von Phosphiden mit Schwefel konnte er eine Reihe von Verbindungen darstellen, deren Struktur er aber noch nicht klären konnte.

1843 H. ROSE ²

Rose erhielt beim Überleiten von Phosphorwasserstoff über erhitzte Schwefelalkalien ein Gemisch verschiedener Verbindungen, das auch Thiophosphate enthielt. Es war ihm aber nicht möglich, die Natur der erhaltenen Verbindungen zu erkennen.

1847 M.A. WURTZ ³

Wurtz gelang die Darstellung von Natriummonothiophosphat auf folgendem Wege:



Es stellte sich heraus, daß die wässrigen Lösungen dieses Salzes relativ beständig waren. Erst nach mehrstündigem Kochen einer solchen Lösung trat langsam Zersetzung ein.

1872 A. MICHAELIS ⁴

Bei der Zersetzung von Natriummonothiophosphat mit Säuren entsteht phosphorige Säure und Schwefel:



1885 C. KUBIERSCHKY ⁵

gelang die Darstellung von Dithiophosphaten. Er setzte Phosphorpentasulfid mit wässrigen Lösungen von Alkalihydroxiden, Hydrosulfiden und Sulfiden um.

1893 E. GLATZEL ⁶

Glatzel erhielt durch Zusammenschmelzen von Phosphorpentasulfid mit Metallsulfiden reine Tetrathiophosphate.

1940 E. ZINTL und A. BERTRAM ⁷

erhielten Natriummonothiophosphat durch Zusammenschmelzen von Natriummetaphosphat mit Natriumsulfid:



1947 R. KLEMENT ⁸

Klement stellte erstmalig die Mono- und Dithiophosphorsäure her. Beim Umsatz von Bariumtetrathiophosphat mit Schwefelsäure wird zuerst die Tetrathiophosphorsäure gebildet, die aber sofort weiter zerfällt:



Aus diesem Hydrolysengemisch konnte er nur die Dithiophosphorsäure und die Monothiophosphorsäure isolieren.

1951 L. MALATESTA ⁹

Malatesta setzte die Dialkyldithiophosphorsäure in Tetrachlorkohlenstoff mit Dischwefeldichlorid um:



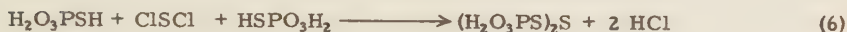
Diese Arbeit läßt erkennen, daß Chlorsulfane mit SH-Gruppen unter Chlorwasserstoffabspaltung zu reagieren vermögen.

1957 K. RESCH ¹⁰

Resch stellte die Tetrathiophosphorsäure aus dem Natriumsalz her.

1960 F.J. RANKL ¹¹

Rankl konnte erstmalig die Trisulfandiphosphonsäure und die Tetra-sulfandiphosphonsäure darstellen:

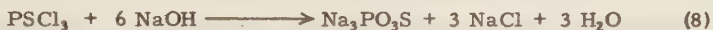


III. Ausgangsmaterialien

a) Darstellung von Monothiophosphorsäure

1) Darstellung von Natriummonothiophosphat

Natriummonothiophosphat wurde nach dem Verfahren von M.A. WURTZ ¹² durch Verseifung von Phosphorsulfotrichlorid mit Natronlauge dargestellt:



Mit einer Ausbeute von 72 % wurde ein Salz erhalten, bei dessen Analyse der richtige Phosphor- und Schwefelwert gefunden wurde.

2) Darstellung von Monothiophosphorsäure

Natriummonothiophosphat ergibt beim Umsatz mit Chlorwasserstoff in Äther eine ätherische Lösung von Monothiophosphorsäure:



Die Bestimmung von Schwefel und Phosphor in der Ätherlösung ergab das richtige Atomverhältnis.

b) Darstellung von Sulfanen

1) Darstellung von Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff wurde durch Umsatz von Natriumsulfid mit Phosphorsäure in wässriger Lösung gewonnen. Die Schwefelanalyse bestätigte die Reinheit der erhaltenen Verbindung.

2) Darstellung von Rohsulfan

Zur Darstellung von Rohsulfan ^{13,14} wurde zunächst durch Auflösung von Schwefel in einer Natriumsulfidlösung eine Natriumpolysulfidlösung der ungefähren Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S}_{5,5}$ hergestellt:



Durch Umsatz mit Salzsäure erhält man daraus das sogenannte Rohsulfan:



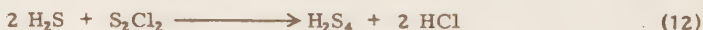
Laut Analyse kam diesem Rohsulfan die ungefähre Zusammensetzung H_2S_5 zu.

3) Darstellung von Disulfan und Trisulfan

Disulfan und Trisulfan wird am besten durch Krackung ¹⁵⁻²⁰ von Rohsulfan gewonnen. Das Rohsulfan wird zu diesem Zweck im Vakuum auf 110 bis 125°C erhitzt. Die Trennung der beiden Sulfane gelingt auf Grund ihres verschiedenen Siedepunktes durch Kondensation bei verschiedenen Temperaturen. Die Analyse bestätigte die richtige Zusammensetzung der gewünschten Verbindungen.

4) Darstellung von Tetrasulfan

Tetrasulfan gewinnt man am besten nach F. FEHER, W. LAUE und J. KRAEMER ²¹ durch Reaktion von Dichloridsulfan mit einem Überschuß an Schwefelwasserstoff:

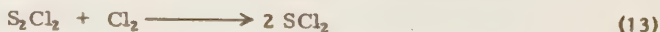


Der Überschuß an H_2S und der entstandene Chlorwasserstoff werden abgedampft, zurück bleibt laut Analyse eine Verbindung der Zusammensetzung H_2S_4 .

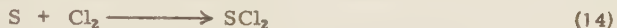
c) Darstellung von Dichlorsulfanen

1) Darstellung von Dichlormonosulfan

Der Versuch, aus S_2Cl_2 und Cl_2 zum Dichlormonosulfan zu kommen:



gibt keine recht befriedigenden Ergebnisse. Die Ausbeute ²² liegt wesentlich höher, wenn man von den Elementen ausgeht:



Man leitet Chlor über Schwefel und destilliert die erhaltene Flüssigkeit. Die Analyse bestätigt das Vorliegen von Dichlormonosulfan.

2) Reinigung von Dichlordisulfan

Die Reinigung dieses Handelsproduktes erfolgt durch mehrmalige Destillation. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung S_2Cl_2 .

3) Darstellung von Dichlortrisulfan

Dichlortrisulfan wird durch Reaktion von SCl_2 mit H_2S ²⁴⁻²⁵ gewonnen:



Durch Anwendung eines großen Überschußes an SCl_2 wird die Reaktion so gelenkt, daß eine Sekundärreaktion des gebildeten Dichlortrisulfans weitgehend vermieden wird. Die erhaltene Substanz zeigte laut Analyse die Zusammensetzung eines Dichlortrisulfans.

4) Darstellung von Dichlortetrasulfan

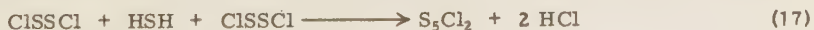
Die Darstellung von Dichlortetrasulfan gelingt in Analogie zu der Darstellung von Dichlortrisulfan durch Umsetzung von H_2S_2 mit einem Überschuß an SCl_2 :



Wie die Analyse bestätigt, konnte das Präparat in reinem Zustand gewonnen werden.

5) Darstellung von Dichlorpentasulfan

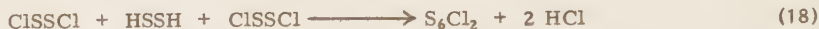
Die Reaktionsbedingungen ähneln wieder denen der vorhergehenden Präparate, nur daß diesmal Dichlordisulfan als Reaktionspartner verwendet wird:



Dieses von F. FEHER und S. RISTIG ²⁶ beschriebene Verfahren liefert reines Dichlorpentasulfan.

6) Darstellung von Dichlorhexasulfan

In analoger Reaktionsweise ^{27,28} erhält man aus S_2Cl_2 und H_2S_2 das Dichlorhexasulfan:



Die Analyse bestätigte die Reinheit des entstandenen Produktes.

7) Darstellung von Dichlorheptasulfan

Setzt man S_2Cl_2 mit H_2S_3 um so erhält man:



Auch hier konnte das reine Produkt erhalten werden.

8) Darstellung von Dichloroctasulfan

Verwendet man anstelle des H_2S_3 das H_2S_4 als Reaktionspartner, so erhält man Dichloroctasulfan in reinem Zustand:



IV. Analysenmethoden

a) Phosphatbestimmung

Phosphat wird mit Ammoniummolybdatlösung gefällt, der erhaltene Niederschlag in Ammoniak gelöst und durch Zusatz von Magnesiumchloridlösung das Phosphat als Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt. Durch Glühen erhält man daraus die Wägeform $Mg_2P_2O_7$.

b) Bestimmung des Chlors in Chlorsulfanen

Chlorsulfane machen aus Kaliumjodidlösungen Jod frei, welches mit einer Natriumthiosulfatlösung titrimetrisch bestimmt wird.

c) Chlorbestimmung nach Mohr

In der Lösung vorliegendes Chlorid wird in neutraler Lösung mit Silbernitratlösung titriert. Als Indikator wird Kaliumchromatlösung beigegeben. Den Endpunkt erkennt man an einer bleibenden Rotfärbung der Lösung.

d) Bestimmung des Schwefels in Thiophosphaten

Der in Thiophosphaten vorliegende Schwefel läßt sich in alkalischer Lösung durch Jod zu Sulfat oxydieren. Das nichtverbrauchte Jod wird mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

e) Bestimmung des Schwefels nach Wurtzschmitt

Zur Bestimmung des Schwefels in den Sulfanen, Chlorsulfanen und Sulfandiphosphonsäuren wurde die Substanz mit Natriumperoxid aufgeschlossen und das vorliegende Sulfat mit Bariumchlorid gefällt.

f) Bestimmung von Barium

Bei der Analyse von Bariumsalzen der Sulfandiphosphonsäuren bildet sich beim Aufschluß nach Wurtzschmitt Bariumsulfat, das abfiltriert und gewogen werden kann.

V. Darstellung der Sulfandiphosphonsäuren

Versuch 1

Darstellung von Trisulfandiphosphonsäure

Die bereits von F.J. RANKL ¹¹ kurz beschriebene Trisulfandiphosphonsäure sollte durch Umsetzung von Monothiophosphorsäure mit Dichlormonosulfan in ätherischer Lösung dargestellt werden:



In der Ätherlösung scheidet sich nach einiger Zeit ein gelbes Öl ab, während gleichzeitig annähernd die theoretisch geforderte Menge Chlorwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch entwich. Das gelbe Öl wird von überschüssigem Äther durch längeres Stehenlassen an der Ölpumpe befreit. Wie die Analyse bestätigt, handelt es sich bei dem erhaltenen Produkt um die gesuchte Trisulfandiphosphonsäure.

Eigenschaften:

Die Trisulfandiphosphonsäure liegt bei Raumtemperatur als schwach gelbliches, fast farbloses Öl vor. Das Öl ist an der Luft nicht allzulange beständig. In Wasser erfolgt Lösung ($\text{pH} = 2$) und nach einigen Minuten Zerfall unter Schwefelabscheidung, in Benzol und Aceton tritt ein Zerfall erst nach etwa 30 Minuten ein. Bei einer Temperatur von -80°C erstarrt das Öl zu einer glasartigen Masse, es erfolgt jedoch keine Kristallbildung. Die Trisulfandiphosphonsäure läßt sich bei Temperaturen von etwa -20°C unter Luftabschluß einige Tage, bei Raumtemperatur nur kurze Zeit aufbewahren.

Molekulargewichtsbestimmung:

Durch die Löslichkeit der Säure in Benzol war eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung möglich. Es wurde ein Molekulargewicht von 240.0 gefunden. Die Abweichung vom theoretischen Wert (= 258.18) ist durch die Zersetzlichkeit der Säure zu erklären.

Reaktion mit Silbernitrat:

Löst man Monothiophosphorsäure in Wasser und gibt Silbernitratlösung hinzu, so erfolgt sofort eine Fällung von Silbersulfid. Gibt man jedoch zu einer wässrigen Lösung der Trisulfandiphosphonsäure eine Silbernitratlösung so erhält man augenblicklich einen gelben Silbersalz-Niederschlag, der sich erst nach einigen Minuten, durch Bildung von Silbersulfid, schwarz färbt. Die Schwefelkette wird demnach langsam hydrolytisch gespalten.

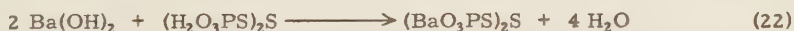
Reaktion mit Kaliumcyanid:

Während eine wässrige Lösung von Monothiophosphorsäure mit Kaliumcyanid kein Rhodanid bildet, ist dies bei der Trisulfandiphosphonsäure schon der Fall.

Versuch 2

Darstellung des Bariumsalzes der Trisulfandiphosphonsäure

Setzt man zu einer gekühlten wässrigen Lösung von Trisulfandiphosphonsäure eine wässrige Lösung von Bariumhydroxid, so entsteht ein flockiger, weißgelber Niederschlag:

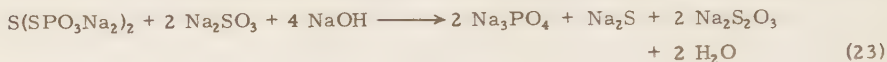
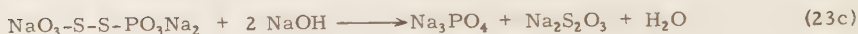
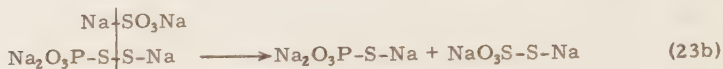
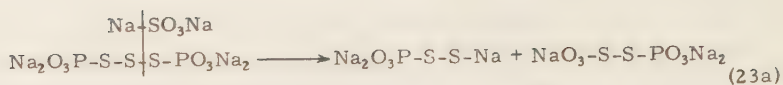


Auf Grund der erhaltenen Analysenwerte konnte die richtige Zusammensetzung des Salzes bewiesen werden.

Versuch 3

Sulfitabbau der Trisulfandiphosphonsäure

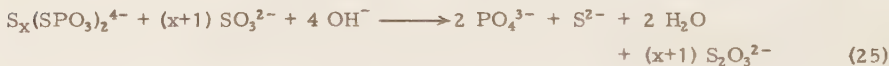
Der Sulfitabbau kann als Beweis für den kettenförmigen Aufbau der Schwefelatome in der Trisulfandiphosphonsäure herangezogen werden. Der Sulfitabbau sollte nach folgendem Schema ablaufen:



Oder:



Die allgemeine Gleichung für den Sulfitabbau der Sulfandiphosphonsäure lautet:

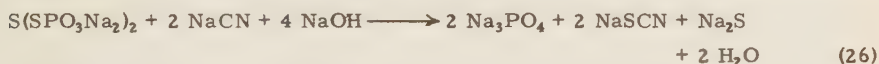
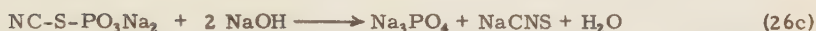
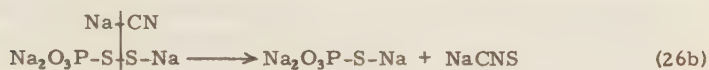
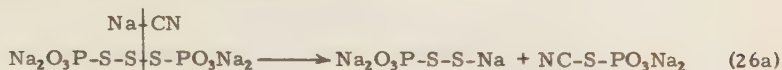


Zur Durchführung des Sulfitabbaues trägt man die Trisulfandiphosphonsäure in eine mit Natronlauge versetzte Sulfitlösung ein. Nach einer gewissen Zeit setzt man Cadmiumcarbonat zu, das mit dem gebildeten Sulfid das schwerlösliche Cadmiumsulfid bildet. Nachdem man im Filtrat das überschüssige Sulfit mit Formalin gebunden hat, läßt sich der vorhandene Thiosulfatschwefel mit Jodlösung titrieren. Die Bestimmung des Sulfidschwefels gelingt durch Eintragen des gefällten Cadmiumsulfids in einen Überschuß an Jodlösung und Zurücktitration des nicht verbrauchten Jods mit Natriumthiosulfatlösung. Das gefundene Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 2 : 0.96 beweist den kettenförmigen Aufbau der Schwefelatome in der Trisulfandiphosphonsäure.

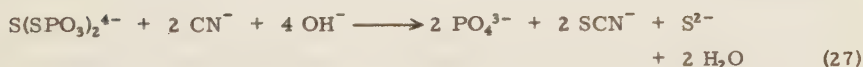
Versuch 4

Cyanidabbau der Trisulfandiphosphonsäure

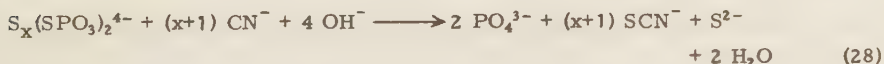
Der Cyanidabbau sollte nach folgendem Schema ablaufen:



Oder:



Die allgemeine Gleichung für den Cyanidabbau der Sulfandiphosphonsäuren lautet:



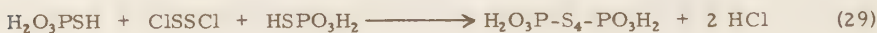
Die Trisulfandiphosphonsäure wird in Kaliumcyanidlösung eingetragen, gleichzeitig setzt man noch Kaliumhydroxid zu. Das entstandene Sulfid wird mit Cadmiumcarbonat abgetrennt und in einen Überschuß an Jodlösung eingetragen. Das nichtverbrauchte Jod wird mit einer Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Den Gehalt an Rhodanid bestimmt man in dem bei der Fällung von Cadmiumsulfid erhaltenen Filtrat. Der Überschuß an Cyanid wird zunächst nach Liebig mit Silbernitratlösung titriert, darauf wird angesäuert und das Rhodanid nach Volhard bestimmt.

Das erhaltene Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 2 : 0.93 (theoretisch 2:1) beweist wiederum den kettenförmigen Aufbau der Schwefelatome in der Trisulfandiphosphonsäure.

Versuch 5

Darstellung der Tetrasulfandiphosphonsäure

Die bereits schon von F.J. RANKL ¹¹ beschriebene Tetrasulfandiphosphonsäure wurde durch Umsatz von Monothiophosphorsäure mit Dichlordisulfan in ätherischer Lösung erhalten:



Die Reaktion läuft bei -20°C ab, es scheidet sich im Äther allmählich ein gelbliches Öl ab. Dabei entweicht annähernd die theoretisch geforderte Menge Chlorwasserstoff. Das erhaltene gelbliche Öl wird im Ölpumpenvakuum von überschüssigem Äther befreit. Bei der so dargestellten Verbindung handelt es sich laut Analyse um die Tetrasulfandiphosphonsäure.

Eigenschaften:

Diese Säure zeigt ähnliche Eigenschaften wie die Trisulfandiphosphonsäure. Sie stellt ebenfalls ein zähflüssiges Öl dar, das sich an der Luft langsam unter Schwefelabscheidung zersetzt. Die Säure löst sich auch in Aceton und Benzol, diese Lösungen sind etwa 30 Minuten haltbar.

Molekulargewichtsbestimmung:

Es wurde ein Molekulargewicht von 260 gefunden, der theoretische Wert beträgt 290.24.

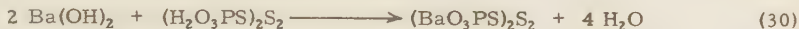
Reaktion mit Silbernitrat:

Auch bei der Tetrasulfandiphosphonsäure erhält man mit Silbernitratlösung zunächst eine Fällung von gelbem Silbersalz, das sich unter Bildung von Silbersulfid allmählich schwarz färbt.

Versuch 6

Darstellung des Bariumsalzes der Tetrasulfandiphosphonsäure

In eine gekühlte Lösung von Tetrasulfandiphosphonsäure in Wasser läßt man eine Bariumhydroxidlösung eintropfen:

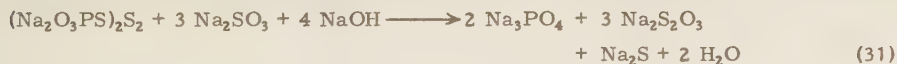
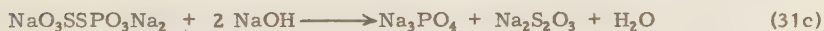
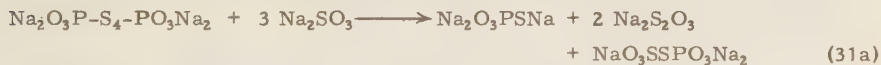


Es fällt ein gelbweißer Niederschlag aus, dessen Analyse die richtige Zusammensetzung des Bariumtetrasulfandiphosphonats bestätigt.

Versuch 7

Sulfitabbau der Tetrasulfandiphosphonsäure

Der Sulfitabbau wird nach folgendem Schema verlaufen:

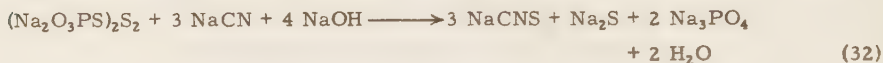
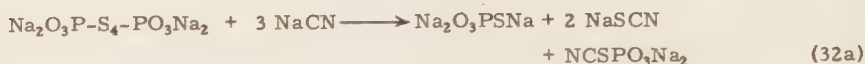


Das gefundene Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 3 : 1 bestätigt die richtige Zusammensetzung der Tetrasulfandiphosphonsäure und die kettenförmige Aneinanderreihung der Schwefelatome in dieser Verbindung.

Versuch 8

Cyanidabbau der Tetrasulfandiphosphonsäure

Der Cyanidabbau dieser Säure läßt sich durch folgendes Schema wiedergeben:



Das erhaltene Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 3 : 0.82 spricht wiederum für den kettenförmigen Aufbau der Schwefelatome in der Tetrasulfandiphosphonsäure.

Versuch 9

Darstellung der Pentasulfandiphosphonsäure

Die Pentasulfandiphosphonsäure erhält man aus Monothiophosphorsäure und Dichlortrisulfan:

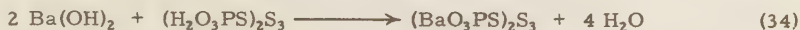


Man verfährt nach der Arbeitsvorschrift für die Herstellung der niederen Sulfandiphosphonsäuren. Auch hier scheidet sich wieder in der Ätherlösung ein gelbliches Öl ab, das nach der Befreiung von überschüssigem Äther die Zusammensetzung der Pentasulfandiphosphonsäure zeigt. Diese Säure besitzt dieselben Eigenschaften wie die niedergliedrigen Sulfandiphosphonsäuren. Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes wurde ein Wert von 300.0 gefunden, der theoretische Wert beträgt 322.31.

Versuch 10

Darstellung des Bariums Salzes der Pentasulfandiphosphonsäure

Dieses Salz erhält man durch Umsetzung von Bariumhydroxid mit Pentasulfandiphosphonsäure:



Auf Grund der Analysenergebnisse handelt es sich bei der ausgefallten Verbindung um Bariumpentasulfandiphosphonat.

Versuch 11

Sulfitabbau der Pentasulfandiphosphonsäure

Nach der allgemeinen Gleichung für den Sulfitabbau der Sulfandiphosphonsäuren (Gl. 25), müßte die Pentasulfandiphosphonsäure nach folgender Gleichung abgebaut werden:



Das gefundene Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 4 : 0.97 bestätigt die richtige Zusammensetzung und den kettenförmigen Aufbau der Schwefelatome in der Pentasulfandiphosphonsäure.

Versuch 12

Cyanidabbau der Pentasulfandiphosphonsäure

Auf Grund der allgemeinen Gleichung für den Cyanidabbau der Sulfandiphosphonsäuren (Gl. 28), sollte die Pentasulfandiphosphonsäure nach folgendem Schema abgebaut werden:



Bei der Pentasulfandiphosphonsäure wurde das richtige Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 4 : 0.96 gefunden.

Versuch 13

Darstellung der Hexasulfandiphosphonsäure

Die Hexasulfandiphosphonsäure wurde durch Umsetzung von Monothiophosphorsäure mit Dichlortetrasulfan gewonnen:



Die Arbeitsweise ist die gleiche wie bei der Darstellung der niederen Sulfandiphosphonsäuren. Die erhaltene Säure ähnelt auch in ihren Eigenschaften weitgehend den anderen Sulfandiphosphonsäuren.

Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes in Benzollösung wurde ein Wert von 340 erhalten, der theoretische Wert liegt bei 354.37.

Versuch 14

Darstellung des Bariumsalzes der Hexasulfandiphosphonsäure

Beim Vermischen der wässrigen Lösungen der Hexasulfandiphosphonsäure mit einer Bariumhydroxidlösung fällt ein gelbweißer Niederschlag aus:



Die Analysenergebnisse bestätigen die richtige Zusammensetzung des gewonnenen Salzes.

Versuch 15

Sulfitabbau der Hexasulfandiphosphonsäure

Der Sulfitabbau dieser Säure verläuft nach folgender Gleichung:



Das gefundene Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 5 : 0.82 ist ein weiterer Beweis dafür, daß auch in den höhergliedrigen Sulfandiphosphonsäuren die Schwefelatome kettenförmig miteinander verknüpft sind.

Versuch 16

Cyanidabbau der Hexasulfandiphosphonsäure

Der Cyanidabbau der Hexasulfandiphosphonsäure verläuft nach folgendem Schema:

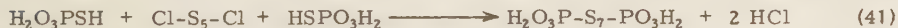


Auch bei diesem Versuch wurde das richtige Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 5 : 0.95 gefunden.

Versuch 17

Darstellung der Heptasulfandiphosphonsäure

Zur Darstellung dieser Säure wurde die bisher verwandte Methode benützt. Der Umsatz von Monothiophosphorsäure mit Dichlorpentasulfan sollte ergeben:



Es wurde auch hier wieder ein gelbliches Öl erhalten, das nach seiner Reinigung die der Heptasulfandiphosphonsäure zukommenden richtigen Analysenwerte zeigt. Auch die Molekulargewichtsbestimmung lieferte den annähernd richtigen Wert für diese Verbindung. Es wurde $M = 370$ gefunden, der richtige Wert ist $M = 386.44$.

Versuch 18

Darstellung des Bariumsalzes der Heptasulfandiphosphonsäure

Beim Umsatz von Heptasulfandiphosphonsäure mit Bariumhydroxid erhält man das Bariumheptasulfandiphosphonat:



Die richtige Zusammensetzung des gewonnenen Salzes konnte durch die Analyse bestätigt werden.

Versuch 19

Sulfitabbau der Heptasulfandiphosphonsäure

Nach der allgemeinen Gleichung des Sulfitabbaues der Sulfandiphosphonsäuren (Gl. 25), läßt sich auch der Sulfitabbau der Heptasulfandiphosphonsäure formulieren:



Das gefundene Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 6 : 1 entsprach voll und ganz der Theorie.

Versuch 20

Cyanidabbau der Heptasulfandiphosphonsäure

Für den Cyanidabbau läßt sich folgende Gleichung aufstellen:



Auch hier wurde in Bestätigung zum Sulfitabbau das richtige Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 6 : 0.99 gefunden.

Versuch 21

Darstellung der Octasulfandiphosphonsäure

In Fortführung der bisherigen Darstellungsmethoden der Sulfandiphosphonsäuren wurde Monothiophosphorsäure mit Dichlorhexasulfan umgesetzt:



Das erhaltene gelbe Öl hat sich seiner Zusammensetzung nach als Octasulfandiphosphonsäure erwiesen. Bei der Molekulargewichtsbestimmung wurde der Wert $M = 400$ gefunden, der nicht allzu weit von dem theoretischen Wert ($M = 418.51$) abweicht.

Versuch 22

Darstellung des Bariumsalzes der Octasulfandiphosphonsäure

Das Bariumoctasulfandiphosphonat fällt wie die bisherigen Bariumsalze als weißgelbe Verbindung aus, wenn man Bariumhydroxid mit Octasulfandiphosphonsäure umsetzt:



Auch hier bestätigen wieder die Barium-, Schwefel- und Phosphorbestimmungen die richtige Zusammensetzung des erhaltenen Salzes.

Versuch 23

Sulfitabbau der Octasulfandiphosphonsäure

Der Sulfitabbau dieser Säure sollte nach folgendem Schema verlaufen:



Es wurde bei diesem Sulfitabbau ein Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = $7:0.96$ gefunden, was wiederum den kettenförmigen Aufbau der Schwefelatome in dieser Säure bestätigt.

Versuch 24

Cyanidabbau der Octasulfandiphosphonsäure

Für den Cyanidabbau dieser Säure läßt sich folgende Gleichung aufstellen:

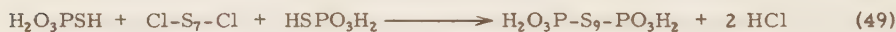


Das ermittelte Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 7 : 1.02 bestätigt die richtige Zusammensetzung der Octasulfandiphosphonsäure.

Versuch 25

Darstellung der Nonasulfandiphosphonsäure

Diese Säure wurde in analoger Weise durch Umsetzung von Monothiophosphorsäure mit Dichlorheptasulfan gewonnen:

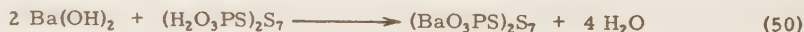


Die Analyse bestätigte das Vorliegen der Nonasulfandiphosphonsäure. Die Eigenschaften dieser Säure ähneln denen der niederen Glieder. Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung ergab den Wert $M = 420$, der theoretische Wert ist $M = 450.58$.

Versuch 26

Darstellung des Bariumsalzes der Nonasulfandiphosphonsäure

Dieses Salz wurde durch Umsetzung von Bariumhydroxid mit Nonasulfandiphosphonsäure in wässriger Lösung erhalten:



Die Analyse bestätigte die richtige Zusammensetzung des erhaltenen Salzes.

Versuch 27

Sulfitabbau der Nonasulfandiphosphonsäure

Die Gleichung für den Sulfitabbau dieser Säure lautet:



Es wurde in Übereinstimmung mit dieser Gleichung ein Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 8 : 0.97 gefunden.

Versuch 28

Cyanidabbau der Nonasulfandiphosphonsäure

Aus der allgemeinen Gleichung für den Cyanidabbau der Sulfandiphosphonsäuren ergibt sich ohne weiteres die Gleichung für den Cyanidabbau der Nonasulfandiphosphonsäure:

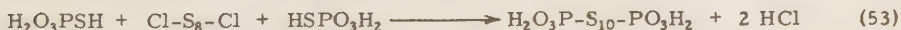


Dementsprechend wurde auch ein Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 8 : 0.98 gefunden.

Versuch 29

Darstellung der Dekasulfandiphosphonsäure

Diese Säure wurde aus Monothiophosphorsäure und Dichloroctasulfan gewonnen:



Die erhaltene Verbindung besitzt laut Analyse die richtige Zusammensetzung. Auch das gefundene Molekulargewicht $M = 450$ liegt in der Nähe des theoretischen Wertes ($M = 482.64$).

Versuch 30

Darstellung des Bariumsalzes der Dekasulfandiphosphonsäure

Dieses Salz entsteht bei Vereinigung der wässrigen Lösungen der Dekasulfandiphosphonsäure mit Bariumhydroxid:



Die Analyse bestätigte die richtige Zusammensetzung des Bariumsalzes.

Versuch 31

Sulfitabbau der Dekasulfandiphosphonsäure

Der Abbau verläuft nach folgender Gleichung:



In Übereinstimmung mit dieser Gleichung wurde ein Atomverhältnis Thio-sulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 9:1 gefunden.

Versuch 32

Cyanidabbau der Dekasulfandiphosphonsäure

Der Cyanidabbau verläuft nach folgender Gleichung:



Dementsprechend wurde auch ein Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfid-schwefel = 9:0.97 gefunden.

C. Beschreibung der Versuche

I. Darstellung von Monothiophosphorsäure

a) Darstellung von Natriummonothiophosphat

Natriummonothiophosphat wurde nach der Vorschrift von M.A. WURTZ³ dargestellt, da dieses Verfahren auf die einfachste Art zum Ziel führte und relativ hohe Ausbeuten ergab. Das Natriummonothiophosphat wurde durch Verseifung von Phosphorsulfotrichlorid mit Natronlauge erhalten:

120 g NaOH werden in 400 ml Wasser gelöst und darin 70 g PSCl_3 ($d = 1.635$) bis zur vollständigen Auflösung unter Rückfluß gekocht. Nach teilweiser Abkühlung gibt man zu der Lösung 100 ml Äthanol und kühlt dann im Eisbad völlig ab. Man erhält etwa 150 g Rohprodukt. Dieses wird in 90 ml Wasser, dessen Temperatur $+50^\circ\text{C}$ nicht übersteigen soll, aufgelöst und die Lösung allmählich, zum Schluß in Eis, abgekühlt.

Ausbeute: 118 g, das entspricht 72% der Theorie.

Smp. $+60^\circ\text{C}$ (in der Literatur $+60^\circ\text{C}$).

Analyse des Präparates:

Der Schwefelgehalt wurde nach Zintl und Bertram bestimmt.

Einwaage: 215.5 mg $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Jodverbrauch: 43.5 ml 0.1n-Jodlösung, dies entspricht 17.4 mg S.

Schwefelgehalt: gefunden 8.07%, berechnet 8.09%.

Der Gehalt an Phosphor wurde nach Lorentz bestimmt:

Einwaage: 242.0 mg $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Gefunden: 67.7 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, dies entspricht 18.9 mg P.

Phosphorgehalt: gefunden 7.80%, berechnet 7.82%.

b) Darstellung von Monothiophosphorsäure

Nach einem noch nicht veröffentlichten Verfahren von R.KLEMENT, das in der Dissertation von F.J. RANKL¹¹ näher beschrieben ist, erhält man durch Umsatz von Natriummonothiophosphat mit Chlorwasserstoff in Äther eine ätherische Lösung von Monothiophosphorsäure.

Man gibt 8 g $\text{Na}_3\text{PO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml wasserfreien Äther, rührt und kühlt dabei auf -20°C . Dann läßt man langsam eine ätherische Salzsäurelösung zutropfen, deren HCl-Gehalt (mit NaOH bestimmt) dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht (2.2 g). Nach fünf Stunden prüft man die überstehende Lösung auf Chlorid. Läßt sich solches noch nachweisen, gibt man eine Spatelspitze Na_3PO_3 dazu und rührt 15 Minuten weiter. Darauf filtriert man die überstehende Lösung ab (der Rückstand besteht überwiegend aus Wasser und NaCl), versetzt das Filtrat mit einer Spatelspitze Na_2SO_4 und läßt über Nacht bei -15°C stehen. Nach dem Abfiltrieren erhält man eine klare Lösung von Monothiophosphorsäure in Äther.

Analyse des Produktes:

Durch Bestimmung des Schwefels nach Zintl und Bertram wurde der Gehalt der Lösung an freier Säure ermittelt:

1 ml Ätherlösung verbrauchte 32.25 ml 0.1n-Jodlösung, dies entspricht 12.9 mg S oder 46 mg H_3PO_3 .

Die Phosphorbestimmung nach Lorentz ergab für 1 ml Säurelösung 46.7 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, das entspricht 13.0 mg P.

Atomverhältnis P : S = 0.419 : 0.403

Theoretisches Atomverhältnis: 1 : 1

II. Darstellung von Sulfanen

a) Darstellung von Schwefelwasserstoff

Man versetzt eine konzentrierte wässrige Lösung von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (p.A. 1800 g) mit 25proz. Phosphorsäure (p.A. 3400 g) und leitet das Gas durch CaCl_2 - und P_2O_5 -Trockenrohre in eine Kühlfalle, die mit Methanol- CO_2 gekühlt wird.

Ausbeute: 150 ml H_2S .

Smp. -85.6°C $D_{-60.75} = 0.9504$

Analyse:

Schwefelbestimmung nach Wurtzschmitt:

Einwaage: 232.5 mg H_2S

BaSO_4 gefunden 1595.5 mg, dies entspricht 219.0 mg S.

Schwefelgehalt gefunden: 94.06%, berechnet 94.07%.

b) Darstellung von Rohsulfan

In einem 2-Ltr.-Rundkolben erhitzt man 500 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ mit 250 g pulverisiertem Schwefel 3 Stunden lang unter häufigem Umschütteln auf einem siedenden Wasserbad. Dabei schmilzt das Sulfid in seinem Kristallwasser und löst dabei den größten Teil des Schwefels unter Farbvertiefung auf. Die erkaltete dunkelrotbraune Lösung wird mit 400 ml Wasser verdünnt. Dann saugt man rasch von Schwefelresten und Verunreinigungen ab und füllt das Filtrat mit Wasser zu 1 Liter Lösung auf. Zur Säurezersetzung des erhaltenen Natriumpolysulfids gibt man in einen 5-Liter-Filtrierstutzen, der von außen mit Eiskochsalz gekühlt wird, nacheinander 2 kg feingemahlenes Eis und 2 Liter reine konz. HCl ($d = 1.19$). Wenn die Säure eine Temperatur von -15 bis -20°C erreicht hat, beginnt man mit der Zugabe der Na_2S_x -Lösung. Bei Temperaturen unter -20°C besteht die Gefahr, daß das Zuflußrohr verstopft. Die Zugabe erfolgt aus einem Tropftrichter unter starkem Rühren im Verlauf von $1-1\frac{1}{2}$ Stunden, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nie über -10°C ansteigt, da sonst eine Zersetzung des H_2S_x unter H_2S -Entwicklung erfolgt. Die Lösung trübt sich infolge Bildung einer milchig-weißen Schwefel-Emulsion, während sich das entstehende H_2S_x als gelbes Öl am Boden absetzt. Wenn die Zugabe der Na_2S_x -Lösung beendet ist und sich das gebildete Öl abgesetzt hat, wird die Mutterlauge abdekantiert, das Öl in Filtrierstutzen mit 1 n-HCl gewaschen und im Scheidetrichter abgetrennt. Man erhält 160 ml (260 g) Öl. Dieses löst sich in Benzol klar auf. Über einigen Spatelspitzen P_2O_5 und bei 0°C läßt sich das Öl einige Zeit unverändert aufbewahren.

Analyse:

Schwefelbestimmung nach Wurtzschmitt:

Einwaage: 185.5 mg Rohsulfan

Gefunden: 1338.2 mg BaSO_4 . Dies entspricht 183.8 mg Schwefel oder 99%

Schwefel bezogen auf die Einwaage.

Ein gefundener Schwefelgehalt von 99% entspricht einem Sulfan der ungefähren Zusammensetzung von H_2S_5 .

c) Darstellung von Disulfan und Trisulfan

Beide Verbindungen entstehen durch Cracken von Rohsulfan. Man erwärmt einen Kolben im Paraffinbad auf $+110^\circ\text{C}$ und evakuiert gleichzeitig die Destillationsapparatur auf 12 bis 15 Torr. Dann läßt man aus einem Tropftrichter 15 ml

H_2S_x zufließen. Nach kurzer Zeit beschlägt sich der Kühler mit feinen Tröpfchen und in der auf Zimmertemperatur befindlichen Vorlage 1 sammelt sich in langsamer, aber stetiger Tropfenfolge H_2S_3 an, während H_2S_2 in der mit Methanol- CO_2 gekühlten Vorlage 2 (Falle) kondensiert wird. Zwischen Vorlage 2 und Pumpe befinden sich zwei Trockenrohre, davon ist eines mit Natronkalk und das andere mit Calciumchlorid gefüllt. Im Laufe von 20 Minuten steigert man die Badtemperatur auf $+125^\circ\text{C}$. Danach wird, nach Abkühlung auf $+110^\circ\text{C}$, durch den Tropftrichter eine neue Portion von 15 ml H_2S_x zugegeben, die ebenso wie die erste, langsam innerhalb von 20 Minuten, auf $+125^\circ\text{C}$ erhitzt wird. Nach Krackung von zwei Portionen H_2S_x läßt man über die Trockenrohre Luft einströmen, gießt den Kolben aus und beginnt, nach neuer Evakuierung, die weiteren Portionen H_2S_x zu kracken, wobei je nach 30 ml H_2S_x der Kolben durch Ausgießen entleert wird.

Ausbeute aus 120 ml frischem H_2S_x : 15 ml H_2S und 25 ml H_2S_3 .

Analyse:

Einwaage: 181.1 mg

Gefunden: 1279.2 mg BaSO_4 , dies entspricht 175.7 mg Schwefel.

Schwefelgehalt von H_2S_2 gefunden 97.0%, berechnet 96.95%.

Einwaage: 214.5 mg

Gefunden: 1532.2 mg BaSO_4 , dies entspricht 210.0 mg S

Schwefelgehalt von H_2S_3 gefunden 98.0%, berechnet 97.96%.

d) Darstellung von Tetrasulfan

Man destilliert aus einer Falle 120 g kondensierten Schwefelwasserstoff über CaCl_2 - und P_2O_5 -Trockenrohre in einen Dreihalskolben, der sich in einem Dewargefäß befindet und mit Methanol- CO_2 gekühlt wird. Zu dem wieder kondensierten Gas werden aus einem Tropftrichter unter Rühren vorsichtig im Verlauf von zwei Stunden bei -80°C ungefähr 20 g Dichlordisulfan zugetropft. Zur Vorkühlung des Dichlordisulfans ist es zweckmäßig, an den Tropftrichter eine gebogene Auslaufkapillare anzusetzen, die in das flüssige H_2S eintaucht und dann wieder über der Oberfläche des H_2S mündet. Wenn sich die Reaktionsmischung entfärbt hat, ist die Umsetzung beendet. Dies ist nach etwa 12 Stunden der Fall. Das überschüssige, mit HCl verunreinigte H_2S wird langsam abgedampft, indem man das Kühlgefäß entfernt und in einer Falle kondensiert. Die letzten Reste von H_2S entfernt man durch kurzes Anlegen an die Pumpe. Zurück bleibt eine klare Verbindung der Zusammensetzung H_2S_4 .

Analyse:

Schwefelbestimmung nach Wurtzschmitt:

Einwaage: 232.2 mg Tetrasulfan

Gefunden: 1663.1 mg BaSO_4 , dies entspricht 228.3 mg S.

Schwefelgehalt von H_2S_4 : gefunden 98.3%, berechnet 98.45%

III. Darstellung von Dichlorsulfanen

a) Darstellung von Dichlormonosulfan

Die Darstellung gelingt am besten durch die Synthese aus den Elementen. Man erwärmt in einem Kolben 100 g grob zerkleinerten Stangenschwefel und leitet solange Chlor ein, bis sich die Flüssigkeit dunkel gefärbt hat. Dann gibt man eine Spatelspitze Eisenpulver zu, leitet weiter Chlor ein und kühlt auf Zimmertemperatur. Nach einer Stunde versetzt man die dunkelrote Flüssigkeit mit 2 ml PCl_3 und destilliert. Die zwischen $+55$ und $+62^\circ\text{C}$ übergehende Fraktion fängt man in einer, mit wenigen Tropfen PCl_3 beschickten Vorlage auf und rektifiziert nochmal. Dabei erhält man ein konstant bei $+60^\circ\text{C}$ übergehendes, sehr reines Produkt.

Ausbeute: 204 g.

In Gegenwart von einigen Tropfen PCl_3 läßt sich SCl_2 in Glasgefäßen einige Tage unverändert aufbewahren. Aus den bei längerem Stehen gebildeten Mischungen mit S_2Cl_2 und Cl_2 kann es durch Destillation mit PCl_3 jederzeit wieder rein gewonnen werden. Bei den Versuchen zur Darstellung der höheren Chlorsulfane wird dabei die Mittelfraktion von 59.5°C bis 60°C gleich direkt in den Umsatzkolben destilliert. Die nach der Umsetzung zurückgewonnenen Anteile an SCl_2 können nach nochmaliger Destillation erneut verwendet werden.

Analyse:

Schwefelbestimmung nach Wurtzschmitt:

Einwaage: 87.2 mg

Gefunden: 196.5 mg BaSO_4 , dies entspricht 26.9 mg S.

Schwefelgehalt: gefunden 30.9%, berechnet 31.0%.

b) Reinigung von Dichlordisulfan

Das im Handel erhältliche Dichlordisulfan wurde vor jedem Versuch destilliert. Dann fraktioniert man den oberhalb von $+137^{\circ}\text{C}$ übergegangenen Anteil in einer Schliffapparatur nochmals bei 12 Torr, Sdp. $+29-30^{\circ}\text{C}$.

Analyse:

Jodometrische Bestimmung des Chlorgehaltes nach Böhme und Schneider:

Einwaage: 327.2 mg

Verbrauch: 48.5 ml 0.1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, dies entspricht 172.0 mg Cl.

Chlorgehalt: gefunden 52.6%, berechnet 52.6%.

c) Darstellung von Dichlortrisulfan

Ein mit KPG-Rührer versehener Dreihalskolben wird mit 600 g frisch destilliertem SCl_2 beschickt und unter Rühren in einem Dewar-Gefäß durch Methanol- CO_2 auf -80°C abgekühlt, wobei der Kolben vollständig im Kühlbad eintauchen muß. Ein CaCl_2 -Rohr verhindert das Eindringen von Luftfeuchtigkeit. Etwa 5 ml vorkondensierter Schwefelwasserstoff wird mit dem SCl_2 bei -80°C vereinigt, indem man die mit H_2S gefüllte Falle direkt auf den Schliff des Umsetzungskolbens setzt und durch Drehen um den Schliffkern langsam entleert. Die äußerlich kaum sichtbare Reaktion ist nach 12 Stunden beendet. Man entfernt nun das Kältebad und läßt die Lösung unter ständigem Rühren langsam auf eine Temperatur von 0°C kommen. Nach Entweichen der Hauptmenge des gelösten Chlorwasserstoffes setzt man auf den mittleren Schliff ein passendes Steigrohr, das durch einen kurzen Schlauch mit dem Einsaugrohr eines Kolbens einer Destillationsapparatur verbunden ist, die mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert wird. Wenn sich der Destillationskolben halb mit der Lösung gefüllt hat, erwärmt man mit einem kleinen Brenner und leitet zur Unterstützung des Siedens durch eine Kapillare gereinigten und getrockneten Stickstoff ein. In einer Falle, die durch Methanol- CO_2 gekühlt ist, wird das Lösungsmittel aufgefangen. Nach etwa einer Stunde, wenn die Hauptmenge des Lösungsmittels abgetrennt ist, unterwirft man den Rückstand der Hochvakuumdestillation. Dabei werden die letzten Anteile des Lösungsmittels in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle des Pumpenvorstoßes kondensiert. Dann erst kühlt man Vorlage 1 durch ein Eis-Wasser-Gemisch und Vorlage 2 mit Methanol- CO_2 . Nach Erwärmen des Kolbens mit einem Wasserbad von $+40-50^{\circ}\text{C}$ destilliert S_3Cl_2 langsam ab und kondensiert zum größten Teil in der Vorlage 1 (Sdp. $+30.5^{\circ}\text{C}$ bei 10^{-4} Torr). Die Ausbeute an formelreinem Dichlortrisulfan betrug 10.6 g.

Analyse:

Jodometrische Bestimmung des Chlorgehaltes nach Böhme und Schneider:

Einwaage: 342.6 mg

Verbrauch: 41.1 ml 0.1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, dies entspricht 145.8 mg Cl.

Chlorgehalt: gefunden 42.5%, berechnet 42.5%.

d) Darstellung von Dichlortetrasulfan

Zu 600 g frisch destilliertem SCl_2 im Dreihalskolben, der mit Methanol- CO_2 auf -80°C gekühlt wird, läßt man unter intensivem Rühren langsam, im Verlauf von zwei Stunden 6 g H_2S_2 aus einem spitz ausgezogenen Tropftrichter zutropfen. Die Reaktion ist nach etwa 3 Stunden beendet. Dann entfernt man das Kältebad, läßt die Lösung auf 0°C kommen und destilliert, nach dem Entweichen des HCl , das Lösungsmittel im Vakuum ab. Zur Unterstützung des Siedens leitet man Stickstoff ein. Der Rückstand, eine klare, orangerote Flüssigkeit, wird in einem kleinen Kolben im Hochvakuum in kurzer Zeit von Resten des SCl_2 befreit und ist dann formelrein, so daß eine Destillation nicht mehr nötig ist.

Ausbeute: 12.8 g

Analyse:

Jodometrische Bestimmung des Chlorgehaltes:

Einwaage: 428.1 mg

Verbrauch: 42.85 ml 0.1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, dies entspricht 152.1 mg Cl.

Chlorgehalt: gefunden 35.5%, berechnet 35.6%.

e) Darstellung von Dichlorpentasulfan

In einem Dreihalskolben, der mit Methanol- CO_2 auf -80°C abgekühlt ist, läßt man zu 250 g frisch destilliertem S_2Cl_2 unter kräftigem Rühren langsam, im Verlauf von etwa zwei Stunden 5 g H_2S aus einem spitz ausgezogenen Tropftrichter zufließen. Die Reaktion ist nach 12 Stunden beendet. Man entfernt dann das Kältebad und läßt die Lösung unter ständigem Rühren auf 0°C kommen. Nachdem das meiste HCl entwichen ist, setzt man auf den mittleren Schliff ein Steigrohr und verbindet dieses mit dem Kolben einer Destillationsapparatur. Diese wird mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Wenn sich der Kolben mit der Lösung halb gefüllt hat, erwärmt man mit einer kleinen Flamme und leitet zur Unterstützung des Siedens getrockneten Stickstoff ein. In einer Falle, die mit Methanol- CO_2 gekühlt ist, fängt man das Lösungsmittel auf.

Der Rückstand, eine klare, orangerote Flüssigkeit, wird in einem kleinen Kolben im Hochvakuum in kurzer Zeit von Resten des S_2Cl_2 befreit.

Ausbeute: 24.9 g.

Analyse:

Einwaage: 245.7 mg

Verbrauch: 21.25 ml 0.1n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung, dies entspricht 75.3 mg Cl.

Chlorgehalt: gefunden 30.7 %, berechnet 30.7 %.

f) Darstellung von Dichlorhexasulfan

Die Darstellung erfolgt wie die von Dichlortetrasulfan und Dichlorpentasulfan. Eine Hochvakuumdestillation ist nicht notwendig. Man setzt 250 g S_2Cl_2 mit 5 g H_2S_2 um und erhält nach einer Reaktionsdauer von 10 Stunden 20.3 g einer orangeroten, öligen Flüssigkeit.

Analyse:

Jodometrische Bestimmung des Chlorgehaltes:

Einwaage: 328.4 mg

Verbrauch: 24.95 ml 0.1n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung, dies entspricht 88.4 mg Chlor.

Chlorgehalt: gefunden 26.9 %, berechnet 27.0 %.

g) Darstellung von Dichlorheptasulfan

Die Darstellung erfolgt analog der von Dichlorhexasulfan. Eine Hochvakuumdestillation ist auch hierbei nicht notwendig. Man setzt 250 g S_2Cl_2 mit 5 g H_2S_3 um. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden erhält man 15.3 g eines orangeroten Öles.

Analyse:

Jodometrische Bestimmung des Chlorgehaltes:

Einwaage: 437.1 mg

Verbrauch: 29.45 ml 0.1n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung, dies entspricht 104.4 mg Cl.

Chlorgehalt: gefunden 23.9 %, berechnet 24.0 %.

h) Darstellung von Dichloroctasulfan

Die Darstellungsmethode ist dieselbe wie beim Dichlorheptasulfan. Man setzt 250 g S_2Cl_2 mit 5 g H_2S_4 um. Die Reaktionszeit beträgt 12 Stunden, man erhält 11.8 g eines orangeroten Öles.

Analyse:

Jodometrische Bestimmung des Chlorgehaltes:

Einwaage: 426.4 mg

Verbrauch: 26.1 ml 0.1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, dies entspricht 92.5 mg Cl.

Chlorgehalt: gefunden 21.7 %, berechnet 21.7 %.

IV. Analysenmethoden

a) Phosphatbestimmung

Die Bestimmung des Phosphats wurde nach Lorentz durchgeführt. Aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung wurde durch Zusatz von Ammoniummolybdatlösung das enthaltene Phosphat in der Hitze gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Ammoniumnitratlösung ausgewaschen. Nach Auflösung des Niederschlages in halbkonzentrierter Ammoniaklösung kann das enthaltene Phosphat durch Zusatz einer Magnesiumchloridlösung als $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gefällt und durch Glühen in die Wägeform $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ übergeführt werden.

1 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entspricht 0.2783 mg P.

b) Bestimmung des Chlors in Chlorsulfanen

Zur Analyse der Chlorsulfane wurde die jodometrische Titration des Chlorgehaltes nach H. BÖHME und E. SCHNEIDER ²⁹ verwendet. Diese Methode ist besonders genau und leicht durchzuführen und hat noch den Vorteil, daß durch Bestimmung des Chlorgehaltes, der mit wachsender Kettenlänge beträchtlich abnimmt, ein relativer Fehler beim Chlorwert für den Schwefelwert geringe Auswirkungen zeigt. Nach F. FEHER, K. NAUSED und H. WEBER ³⁰ ist diese Methode zur Analyse der Chlorsulfane allgemein anwendbar. Eine Ausnahme bildet lediglich das SCL_2 , welches infolge seiner großen Flüchtigkeit und hohen Empfindlichkeit gegen Wasser keine reproduzierbaren Werte liefert. Etwa 0.3 g der Substanz werden in dünnwandige Glasampullen genau eingewogen und diese in einem Gemisch von 10 ml Schwefelkohlenstoff und 3 g Kaliumjodid in 20 ml Wasser zertrümmert. Man schüttelt gut durch und titriert das ausgeschiedene Jod nach einer Wartezeit von etwa 5-10 Minuten mit 0.1 n-Natriumthiosulfatlösung. Die Titration muß rasch (innerhalb von 10 Minuten) durchgeführt werden und ist beendet, wenn der Schwefelkohlenstoff die gelbe Farbe

der Schwefellösung angenommen hat und die wässrige Phase die Jod-Stärke-Reaktion nicht mehr zeigt.

1 ml 0.1n-Na₂S₂O₃-Lösung entspricht 3.5457 mg Cl.

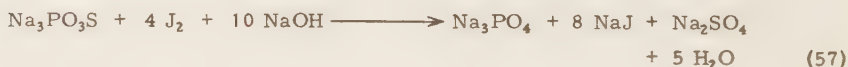
c) Chloridbestimmung nach Mohr

Liegt Chlorid in wässriger Lösung vor, so säuert man schwach an und setzt dann Natriumhydrogencarbonat zu. Die auf diese Weise neutralisierte Lösung wird mit 2 ml 5proz. Kaliumchromatlösung versetzt und darauf mit 0.1n-Silbernitratlösung titriert. Nachdem das vorhandene Chlorid quantitativ als Silberchlorid abgeschieden wurde, verursacht weitere Silbernitratlösung die Abscheidung von Silberchromat. Den Endpunkt erkennt man also an einer bleibenden Rotfärbung.

1 ml 0.1n-AgNO₃-Lösung entspricht 3.5457 mg Cl oder 3.6465 mg HCl.

d) Bestimmung des Schwefels in Thiophosphaten

Im Natriummonothiophosphat und in der Monothiophosphorsäure wurde der Schwefel nach E. ZINTL und A. BERTRAM ⁷ bestimmt. In der ätherischen Lösung der Monothiophosphorsäure wurde auf diese Weise auch der Gehalt an freier Säure berechnet. Die Bestimmungsmethode beruht auf der Beobachtung, daß der Schwefel in Thiophosphaten mit alkalischer Jodlösung zu Sulfat oxydiert werden kann:



Eine Probe der zu untersuchenden Substanz wird in 30 ml 0.1n-Jodlösung, die mit einigen ml Natronlauge alkalisch gemacht wurde, gegeben. Die Probe kann fest oder flüssig sein. Eventuell gibt man noch 10 ml Aceton als Lösungsmittel zu. Die Lösung wird kräftig geschüttelt und einige Minuten stehen gelassen. Nach dem Ansäuern mit 2n Schwefelsäure wird das überschüssige Jod mit 0.1n-Na₂S₂O₃-Lösung zurücktitriert.

1 ml 0.1n-J₂-Lösung entspricht 0.4 mg S oder 1.425 mg H₃PO₃S.

e) Bestimmung des Schwefels nach Wurtzschmitt

Diese Methode wurde bei allen anderen schwefelhaltigen Verbindungen angewandt, so zur Bestimmung des Schwefels in den Sulfanen, Chlorsulfanen und Sulfandiphosphonsäuren.

Eine eingewogene Probe der zu untersuchenden Substanz wird in eine Wurtzschmitt-Bombe gegeben. Man füllt bis zur Hälfte mit Natriumperoxid auf, gibt etwa 5 Tropfen Glykol hinzu und verschließt die Bombe gut. Dann zündet man diese in einem Sicherheitsofen mit einer kleinen Gasflamme. Unter Schmelzen des Inhalts wird dabei sämtlicher Schwefel zum Sulfat oxydiert. Nach dem Abkühlen löst man den erstarrten Inhalt mit heißem Wasser auf, wäscht die Bombe gut aus und neutralisiert die alkalische Lösung mit Eisessig. Dann füllt man die Lösung in einen 250 ml Meßkolben, ergänzt bis zur Marke und verwendet jeweils 50 ml für die weitere Bestimmung. Man säuert die in ein Becherglas einpipettierte Lösung mit $2n\text{-HCl}$ an, erhitzt zum Sieden und gibt 5 ml 10proz. BaCl_2 -Lösung zu. Nach längerem Stehen filtriert man in einem A_1 -Tiegel ab und glüht den Niederschlag bei $+800^\circ\text{C}$.

1 mg BaSO_4 entspricht 0.1374 mg S.

f) Bestimmung von Barium

Bei der Bestimmung von Barium in den Salzen der Sulfandiphosphonsäuren fällt dieses, durch den Aufschluß zum Sulfat in der Bombe, bereits beim Lösen in heißem Wasser aus. Man filtriert, glüht und wiegt.

1 mg BaSO_4 entspricht 0.5885 mg Ba.

Der restliche Schwefel wird mit Bariumchlorid wie oben, gefällt. Zur Schwefelbestimmung werden dann beide Werte addiert.

V. Darstellung der Sulfandiphosphonsäuren

Versuch 1

Darstellung von Trisulfandiphosphonsäure

In einem Dreihalskolben mit CaCl_2 -Rohr läßt man zu 2.28 g $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$ (50 ml der ätherischen Lösung) 1 g SCl_2 , gelöst in 20 ml Äther, bei -20°C , unter Rühren langsam zutropfen. Nach etwa 3 Stunden entfernt man das Kühlgefäß, dabei kommt der Reaktionskolben auf Zimmertemperatur. Zugleich legt man ein Wasserstrahlvakuum an, um den entweichenden Chlorwasserstoff zu bestimmen. Dieser wird in zwei hintereinander stehenden Fallen mit konzentrierter Natronlauge aufgefangen. Nach einer weiteren Stunde stellt man das Rühren ein, trennt das am Boden des Reaktionskolbens gebildete gelbliche Öl ab, schüttelt mehrmals mit Äther durch und befreit vom restlichen Lösungsmittel im Vakuum. Nach 24 Stunden an der Ölpumpe erhält man ein reines Produkt, Ausbeute 2.5 g.

Analyse:

Schwefelbestimmung nach Wurtzschmitt:

Einwaage: 228.2 mg

Gefunden: 619.2 mg BaSO_4 , dies entspricht 85.0 mg S.

Schwefelgehalt: gefunden 37.2 %, berechnet 37.3 %.

Phosphorbestimmung nach Lorentz:

Einwaage: 174.2 mg

Gefunden: 149.4 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, dies entspricht 41.5 mg P.

Phosphorgehalt: gefunden 23.9 %, berechnet 24.0 %.

Bestimmung des Chlorwasserstoffes:

Verbrauch: 182.5 ml 0.1n- AgNO_3 -Lösung, dies entspricht 664 mg HCl.

Chlorwasserstoff: gefunden 664 mg, berechnet 729 mg.

Verhältnisanalyse Schwefel zu Phosphor:

Einwaage: 117.5 mg

Gefunden: 319.0 mg BaSO_4 , dies entspricht 43.8 mg S.

Gefunden: 101.3 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, dies entspricht 28.2 mg P.

Atomverhältnis S : P = 1.37 : 0.91 = 3 : 2 (Theorie: 3 : 2)

Molekulargewichtsbestimmung:

Einwaage: 0.2347 g

Menge Lösungsmittel: 25 g Benzol

Depression: 0.199°C

Molekulargewicht: gefunden 240.0, berechnet 258.18.

Versuch 2

Darstellung des Bariumsalzes der Trisulfandiphosphonsäure

Zu einer frisch hergestellten wässrigen Lösung von Trisulfandiphosphonsäure wird eine klare Lösung von Bariumhydroxid unter Eis-Wasser-Kühlung zuge- tropft. Der entstehende flockige, weißgelbliche Niederschlag wird schnell ab- filtriert und zuerst mit Wasser, dann mit Äthanol gewaschen. Nach dem Trock- nen im Exsikkator erhält man ein leicht gelbliches, fast weißes Pulver.

Analyse:

Barium und Schwefel wurden mit der Wurtzschmitt-Bombe bestimmt:

Einwaage: 97.2 mg

Gefunden: 85.8 mg BaSO_4 , dies entspricht 50.5 mg Ba.

Gefunden: +41.7 mg BaSO_4 , dies entspricht 17.5 mg S.

Phosphor wurde nach Lorentz bestimmt:

Einwaage: 97.2 mg

Gefunden: 40.2 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, dies entspricht 11.2 mg P

Barium: gefunden 52.0%, berechnet 52.0%

Schwefel: gefunden 18.0%, berechnet 18.3%

Phosphor: gefunden 11.5%, berechnet 11.72%

Atomverhältnis Ba : S : P = $0.368 : 0.546 : 0.362 = 2 : 3 : 2$ (Theorie: $2 : 3 : 2$)

Versuch 3

Sulfitabbau der Trisulfandiphosphonsäure

Zu 100 ml Sulfitlösung (4proz.) gibt man 1 g NaOH und dann die Probe der zu untersuchenden Sulfandiphosphonsäure. Man schüttelt gut durch und gibt nach etwa 15 Minuten 1 g CdCO_3 hinzu. Der entstehende Niederschlag von CdS wird nach etwa 15 Minuten abfiltriert. Im Filtrat bindet man das überschüssige

Sulfit mit Formalin, säuert mit Eisessig an und titriert mit 0.1n-Jodlösung den Thiosulfatschwefel. Das CdS gibt man samt Filter zu überschüssiger Jodlösung, läßt eine Stunde stehen, säuert dann mit Eisessig an und titriert die überschüssige Jodlösung mit 0.1n-Natriumthiosulfatlösung zurück.

Thiosulfatbestimmung: 1 ml 0.1n-Jodlösung entspricht 3.2 mg S

Sulfidbestimmung: 1 ml 0.1n-Jodlösung entspricht 1.6 mg S

Einwaage: 204.8 mg ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PS}$)₂S

Jod für Thiosulfat: 14.9 ml, dies entspricht 47.7 mg S

Jod für Sulfid: 14.4 ml, dies entspricht 23.0 mg S

Schwefel insgesamt gefunden: 70.7 mg, dies entspricht 34.5% (theoretisch 37.2%)

Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 2 : 0.96 Theorie: 2 : 1

Versuch 4

Cyanidabbau der Trisulfandiphosphonsäure

Man gibt zu 100 ml 1proz. KCN-Lösung 1 g KOH und eine Probe der zu untersuchenden Trisulfandiphosphonsäure. Man schüttelt gut durch, gibt CdCO_3 hinzu, läßt etwa 15 Minuten stehen, filtriert das CdS ab und titriert im Filtrat das überschüssige KCN nach LIEBIG³¹ mit 0.1n- AgNO_3 -Lösung. Nach Erreichung des Endpunktes (die erste bleibende Trübung), gibt man einen Überschuß an 0.1n- AgNO_3 -Lösung hinzu, säuert mit HNO_3 an, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert in einem aliquoten Teil des Filtrates, das vorher mit Eisenammoniumalaun versetzt wird, den Überschuß des Silbernitrates mit Kaliumrhodanid nach VOLHARD²³ zurück. Den Endpunkt erkennt man an der bleibenden roten Färbung von Eisenrhodanid.

1 ml 0.1n- AgNO_3 -Lösung entspricht 5.808 mg SCN.

Das CdS gibt man samt Filter zu überschüssiger Jodlösung, läßt etwa eine Stunde stehen, säuert mit Eisessig an und titriert die überschüssige Jodlösung mit 0.1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zurück,

1 ml 0.1n-Jodlösung entspricht 1.6 mg S.

Einwaage: 189.2 mg ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PS}$)₂S

Verbrauch: 14.33 ml 0.1n- AgNO_3 -Lösung, dies entspricht 83.0 mg SCN oder
45.8 mg S

Jod für Sulfid: 13.25 ml, dies entspricht 21.2 mg S

Schwefel insgesamt gefunden: 67.0 mg S, dies entspricht 35.4% S
(theoretisch 37.2% S)

Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 2 : 0.93
(theoretisch = 2 : 1)

Versuch 5

Darstellung der Tetrasulfandiphosphonsäure

In einem Dreihalskolben kühlt man eine ätherische Lösung von 100 ml Monothiophosphorsäure (4.56 g $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$) unter Rühren auf -20°C . Nach Erreichen dieser Temperatur läßt man 1.6 ml S_2Cl_2 (2.7 g), gelöst in 20 ml Äther, langsam zutropfen. Dann leitet man durch eine Kapillare gereinigten und getrockneten Stickstoff ein und fängt das austretende Gas, in drei hintereinanderstehenden, großen Fallen, in konzentrierter Natronlauge auf. Nach etwa 3 Stunden entfernt man das Kühlgefäß und läßt unter Rühren auf Raumtemperatur kommen. Nach einer weiteren Stunde beendet man den Versuch und trennt das am Boden des Reaktionskolbens gebildete gelbliche Öl ab. Man schüttelt dieses mehrmals mit Äther durch und hängt es in einem kleinen Kolben etwa 3 Stunden an das Wasserstrahlvakuum, darauf 24 Stunden an die Ölpumpe, Ausbeute 5.2 g.

Analyse:

Schwefelbestimmung nach Wurtzschmitt:

Einwaage: 324.5 mg

Gefunden: 1049.5 mg BaSO_4 , dies entspricht 144.1 mg S.

Phosphorbestimmung nach Lorentz:

Einwaage: 198.5 mg

Gefunden: 151.8 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, dies entspricht 42.2 mg P.

Schwefelgehalt: gefunden 44.4% berechnet 44.5%

Phosphorgehalt: gefunden 21.3% berechnet 21.35%

Bestimmung des Chlorwasserstoffes:

Verbrauch: 389.2 ml 0.1n- AgNO_3 -Lösung, dies entspricht 1420 mg HCl
berechnet 1438.8 mg HCl

Molekulargewichtsbestimmung:

Einwaage: 267.5 mg

Menge Lösungsmittel: 25 g Benzol

Depression: 0.209°C

Molekulargewicht gefunden 260.0 berechnet 290.24

Versuch 6

Darstellung des Bariumsalzes der Tetrasulfandiphosphonsäure

Man löst 1 g Tetrasulfandiphosphonsäure in Wasser, kühlt mit Eis-Wasser und läßt eine klare Lösung von Bariumhydroxid zutropfen. Der Niederschlag wird schnell abfiltriert und mit Wasser und Äthanol gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsikkator erhält man ein leicht gelbliches, fast weißes Pulver.

Analyse:

Barium und Schwefel werden mit der Wurtzschmitt-Bombe bestimmt, Phosphor nach Lorentz:

Einwaage: 84.5 mg

Gefunden: 69.6 mg BaSO₄, dies entspricht 41.0 mg Ba

Gefunden: +65.9 mg BaSO₄, dies entspricht 18.6 mg S

Gefunden: 40.2 mg Mg₂P₂O₇, dies entspricht 9.2 mg P

Barium: gefunden 48.5 % berechnet 49.0 %

Schwefel: gefunden 22.0 % berechnet 22.8 %

Phosphor: gefunden 10.9 % berechnet 11.05 %

Atomverhältnis Ba:S:P = 0.299:0.582:0.297 = 2:4:2

(Theorie = 2:4:2)

Versuch 7

Sulfitabbau der Tetrasulfandiphosphonsäure

Der Sulfitabbau wurde nach der Vorschrift des Sulfitabbaues der Trisulfandiphosphonsäure (Versuch 3) durchgeführt.

Einwaage: 238.5 mg

Jod für Thiosulfat: 24.4 ml, dies entspricht 78.0 mg S

Jod für Sulfid: 16.25 ml, dies entspricht 26.0 mg S

Schwefel insgesamt gefunden: 104.0 mg, dies sind 43.6%, berechnet 44.5%
Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 3 : 1 (Theorie = 3 : 1)

Versuch 8

Cyanidabbau der Tetrasulfandiphosphonsäure

Man arbeitet nach der Vorschrift die im Versuch 4 beschrieben wurde.

Einwaage: 205.7 mg

Verbrauch: 22.2 ml 0.1n-AgNO₃-Lösung, dies entspricht 128.9 mg SCN oder
71.2 mg S

Jod für Sulfid: 12.18 ml, dies entspricht 19.5 mg S

Schwefel insgesamt gefunden: 90.7 mg, dies entspricht 44.1% S
(theoretisch 44.5% S)

Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 3 : 0.82
(theoretisch = 3 : 1)

Versuch 9

Darstellung der Pentasulfandiphosphonsäure

25 ml einer ätherischen Lösung von Monothiophosphorsäure (1.14 g H₃PO₃S) werden in einem Dreihalskolben unter Rühren auf -20°C abgekühlt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur läßt man 0.48 ml S₃Cl₂ (0.83 g), gelöst in 10 ml Äther, langsam zutropfen. Dann leitet man durch eine Kapillare gereinigten und getrockneten Stickstoff ein. Nach 3 Stunden läßt man unter Rühren auf Raumtemperatur kommen und fängt den austretenden Chlorwasserstoff in drei hintereinander geschalteten Fallen, die mit konzentrierter Natronlauge gefüllt sind, auf. Man rührt noch eine Stunde und trennt dann das am Boden des Reaktionskolbens gebildete gelbliche Öl ab. In einem kleinen Kolben befreit man von den letzten Ätherresten, indem man etwa 3 Stunden am Wasserstrahlvakuum und 24 Stunden an der Ölpumpe absaugt. Man erhält 1.5 g Ausbeute.

Analyse:

Schwefelbestimmung nach Wurtzschmitt:

Einwaage: 185.3 mg

Gefunden: 672.6 mg BaSO_4 , dies entspricht 92.5 mg S

Schwefelgehalt gefunden 49.9% berechnet 50.0%

Phosphorbestimmung nach Lorentz:

Einwaage: 225.3 mg

Gefunden: 153.5 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, dies entspricht 42.8 mg P

Phosphorgehalt: gefunden 19.0% berechnet 19.25%

Bestimmung des Chlorwasserstoffes:

Verbrauch: 96.0 ml 0.1n- AgNO_3 -Lösung, dies entspricht 350 mg HCl

Chlorwasserstoff: gefunden 350 mg berechnet 364.7 mg.

Molekulargewichtsbestimmung:

Einwaage: 273.4 mg

Menge Lösungsmittel: 25 g Benzol

Depression: 0.186°C

Molekulargewicht: gefunden 300 berechnet 322.31

Versuch 10

Darstellung des Bariumsalzes der Pentasulfandiphosphonsäure

Die Arbeitsmethode ist dieselbe wie bei der Darstellung der bisher beschriebenen Bariumsalze. Es fällt auch hier wieder ein weißgelber Niederschlag aus.

Analyse:

Barium und Schwefel wurden mit der Wurtzschmitt-Bombe bestimmt, Phosphor nach Lorentz:

Einwaage: 73.5 mg

Gefunden: 57.4 mg BaSO_4 , dies entspricht 33.8 mg Ba

Gefunden: +84.6 mg BaSO_4 , dies entspricht 19.5 mg S

Gefunden: 26.5 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, dies entspricht 7.35 mg P

Barium: gefunden 46.0% berechnet 46.4%

Schwefel: gefunden 26.6% berechnet 27.1%

Phosphor: gefunden 10.0% berechnet 10.45%

Atomverhältnis Ba : S : P = $0.247 : 0.608 : 0.238 = 2 : 5 : 2$ (Theorie = $2 : 5 : 2$)

Versuch 11

Sulfitabbau der Pentasulfandiphosphonsäure

Der Sulfitabbau wird nach der bei Versuch 3 beschriebenen Arbeitsvorschrift ausgeführt.

Einwaage: 273.2 mg

Jod für Thiosulfat: 33.8 ml, dies entspricht 108.2 mg S

Jod für Sulfid: 16.4 ml, dies entspricht 26.2 mg S

Schwefel insgesamt gefunden 134.4 mg, dies entspricht 49.2 % S,
berechnet 50.0 % S

Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 4 : 0.97 (Theorie = 4 : 1)

Versuch 12

Cyanidabbau der Pentasulfandiphosphonsäure

Der Cyanidabbau ist bei Versuch 4 beschrieben und wird nun auf die Pentasulfandiphosphonsäure angewandt.

Einwaage: 233.9 mg

Verbrauch: 28.6 ml 0.1n-AgNO₃-Lösung, dies entspricht 166.3 mg SCN oder
91.8 mg S

Jod für Sulfid: 13.8 ml, dies entspricht 22.1 mg S

Schwefel insgesamt gefunden: 113.9 mg, dies entspricht 48.7 % S
(Theorie 50.0 % S)

Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 4 : 0.96 (Theorie = 4 : 1)

Versuch 13

Darstellung der Hexasulfandiphosphonsäure

Die Darstellung von Hexasulfandiphosphonsäure erfolgt analog der der bisherigen Sulfandiphosphonsäuren. Man setzt 1.14 g H₃PO₃S mit 1.0 g S₄Cl₂ um und erhält 1.6 g gelbliches Öl.

Analyse:

Schwefelbestimmung nach Wurtzschmitt:

Einwaage: 270.2 mg

Gefunden: 1067.2 mg BaSO_4 , dies entspricht 146.9 mg S

Schwefelgehalt: gefunden 54.3% berechnet 54.5%

Phosphorbestimmung nach Lorentz:

Einwaage: 318.2 mg

Gefunden: 198.8 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, dies entspricht 55.4 mg P

Phosphorgehalt: gefunden 17.4% berechnet 17.5%

Bestimmung des gebildeten Chlorwasserstoffes:

Verbrauch: 96.5 ml 0.1n- AgNO_3 -Lösung, dies entspricht 352 mg HCl

Chlorwasserstoff: gefunden 352 mg berechnet 364.7 mg

Bestimmung des Molekulargewichtes:

Einwaage: 242.0 mg

Menge Lösungsmittel: 25 g Benzol

Depression: 0.145°C

Molekulargewicht: gefunden 340 berechnet 354.37

Versuch 14

Darstellung des Bariumsalzes der Hexasulfandiphosphonsäure

Die Darstellung erfolgt in gleicher Weise, wie bisher.

Analyse:

Einwaage: 82.2 mg

BaSO_4 gefunden 61.2 mg, dies entspricht 36.0 mg Ba

BaSO_4 gefunden +122.3 mg, dies entspricht 25.2 mg S

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gefunden 29.0 mg, dies entspricht 8.05 mg P

Barium: gefunden 43.2% berechnet 44.0%

Schwefel: gefunden 30.6% berechnet 30.8%

Phosphor: gefunden 9.8% berechnet 9.9%

Atomverhältnis Ba:S:P = $0.263:0.787:0.260 = 2:6:2$ (Theorie = $2:6:2$)

Versuch 15

Sulfitabbau der Hexasulfandiphosphonsäure

Die Säure wird wieder in alkalischer Lösung mit einer Sulfitlösung abgebaut.

Einwaage: 278.8 mg

Jod für Thiosulfat: 40.3 ml, dies entspricht 128.9 mg S

Jod für Sulfid: 13.2 ml, dies entspricht 21.1 mg S

Schwefel insgesamt gefunden: 150.0 mg, dies entspricht 53.8 % S

berechnet 54.5 % S

Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 5 : 0.82 (Theorie = 5 : 1)

Versuch 16

Cyanidabbau der Hexasulfandiphosphonsäure

Der bei Versuch 4 beschriebene Cyanidabbau wird in sinngemäßer Weise auf die Hexasulfandiphosphonsäure angewandt.

Einwaage: 201.8 mg

Verbrauch: 28.2 ml 0.1 n-AgNO₃-Lösung, dies entspricht 163.8 mg SCN oder
90.4 mg S

Jod für Sulfid: 10.7 ml, dies entspricht 17.2 mg S

Schwefel insgesamt gefunden: 107.6 mg, dies entspricht 53.3 % S

(Theorie 54.5 % S)

Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 5 : 0.95 (Theorie = 5 : 1)

Versuch 17

Darstellung der Heptasulfandiphosphonsäure

Die Heptasulfandiphosphonsäure wird wie die anderen Sulfandiphosphonsäuren dargestellt. Die Umsetzung von 1.14 g H₃PO₃S mit 1.15 g S₅Cl₂ liefert 1.5 g Ausbeute.

Analyse:

Einwaage: 252.2 mg für Schwefel, 215.3 mg für Phosphor

BaSO₄ gefunden 1108.5 mg, dies entspricht 152.1 mg S

Mg₂P₂O₇ gefunden 123.6 mg, dies entspricht 34.35 mg P

Schwefelgehalt: gefunden 58.1 % berechnet 58.2 %

Phosphorgehalt: gefunden 16.0 % berechnet 16.05 %

Bestimmung des entweichenden Chlorwasserstoffes:

Verbrauch: 95 ml 0.1n-AgNO₃-Lösung, dies entspricht 347 mg HCl

Chlorwasserstoff: gefunden 347 mg, berechnet 364.7 mg

Molekulargewichtsbestimmung:

Einwaage: 283.2 mg

Menge Lösungsmittel: 25 g Benzol

Depression: 0.160°C

Molekulargewicht: gefunden 370 berechnet 386.44

Versuch 18

Darstellung des Bariumsalzes der Heptasulfandiphosphonsäure

Die Darstellung erfolgt nach derselben Weise wie bisher.

Analyse:

Einwaage: 95.5 mg

BaSO₄ gefunden 67.6 mg, dies entspricht 39.8 mg Ba

BaSO₄ gefunden +167.7 mg, dies entspricht 32.3 mg S

Mg₂P₂O₇ gefunden 32.0 mg, dies entspricht 8.88 mg P

Barium: gefunden 41.6 % berechnet 41.8 %

Schwefel: gefunden 33.8 % berechnet 34.1 %

Phosphor: gefunden 9.3 % berechnet 9.43 %

Atomverhältnis Ba:S:P = 0.291 : 1.01 : 0.287 = 2 : 7 : 2 (Theorie = 2 : 7 : 2)

Versuch 19

Sulfitabbau der Heptasulfandiphosphonsäure

Der Sulfitabbau lieferte folgende Ergebnisse:

Einwaage: 248.3 mg

Jod für Thiosulfat: 38.75 ml, dies entspricht 122.4 mg S

Jod für Sulfid: 12.75 ml, dies entspricht 20.4 mg S

Schwefel insgesamt gefunden: 142.8 mg, dies entspricht 57.4% S
berechnet 58.2% S

Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 6 : 1 (Theorie = 6 : 1)

Versuch 20

Cyanidabbau der Heptasulfandiphosphonsäure

Der Sulfitabbau wird durch die Ergebnisse des Cyanidabbaues bestätigt:

Einwaage: 328.5 mg

Verbrauch: 51.2 ml 0.1n-AgNO₃-Lösung, dies entspricht 296.8 mg SCN oder
163.7 mg S

Jod für Sulfid: 16.88 ml, dies entspricht 27.0 mg S

Schwefel insgesamt gefunden: 190.7 mg, dies entspricht 58.06% S
(Theorie 58.2% S)

Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 6 : 0.99 (Theorie = 6 : 1)

Versuch 21

Darstellung der Octasulfandiphosphonsäure

Man setzt 1.14 g H₃PO₃S mit 1.3 g S₆Cl₂ um und erhält eine Ausbeute von 2.0 g eines gelben Öles.

Analyse:

Einwaage für Schwefel: 373.5 mg, für Phosphor 228.7 mg

BaSO₄ gefunden 1675.2 mg, dies entspricht 230.1 mg S

Mg₂P₂O₇ gefunden 120.9 mg, dies entspricht 33.6 mg P

Schwefelgehalt: gefunden 61.6% berechnet 61.5%
Phosphorgehalt: gefunden 14.7% berechnet 14.85%

Bestimmung des Chlorwasserstoffes:

Verbrauch: 95.5 ml 0.1n-AgNO₃-Lösung, dies entspricht 348 mg HCl
Chlorwasserstoff: gefunden 348 mg berechnet 364.7 mg

Molekulargewichtsbestimmung:

Einwaage: 251.2 mg

Menge Lösungsmittel: 25 g Benzol

Depression: 0.128°C

Molekulargewicht: gefunden 400 berechnet 418.51

Versuch 22

Darstellung des Bariumsalzes der Octasulfandiphosphonsäure

Die Darstellung dieses Salzes gelingt in der bisher üblichen Weise durch Umsatz von Bariumhydroxid mit Octasulfandiphosphonsäure.

Analyse:

Einwaage: 78.3 mg

BaSO₄ gefunden 53.0 mg, dies entspricht 31.2 mg Ba

BaSO₄ gefunden +157.0 mg, dies entspricht 28.8 mg S

Mg₂P₂O₇ gefunden 25.1 mg, dies entspricht 6.97 mg P

Barium: gefunden 39.8% berechnet 39.95%

Schwefel: gefunden 36.8% berechnet 37.3%

Phosphor: gefunden 8.9% berechnet 8.99%

Atomverhältnis Ba : S : P = 0.228 : 0.90 : 0.225 = 2 : 8 : 2 (Theorie = 2 : 8 : 2)

Versuch 23

Sulfitabbau der Octasulfandiphosphonsäure

Der Sulfitabbau lieferte folgende Werte:

Einwaage: 310.4 mg

Jod für Thiosulfat: 51.95 ml, dies entspricht 166.2 mg S

Jod für Sulfid: 14.25 ml, dies entspricht 22.8 mg S

Schwefel insgesamt gefunden: 189.0 mg, dies entspricht 60.9% S

berechnet 61.5% S

Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 7 : 0.96 (Theorie = 7 : 1)

Versuch 24

Cyanidabbau der Octasulfandiphosphonsäure

Der Cyanidabbau führte zu folgenden Ergebnissen:

Einwaage: 289.7 mg

Verbrauch: 48.72 ml 0.1n-AgNO₃-Lösung, dies entspricht 283.0 mg SCN oder
156.2 mg S

Jod für Sulfid: 14.25 ml, dies entspricht 22.8 mg S

Schwefel insgesamt gefunden: 179.0 mg, dies entspricht 61.8% S

(Theorie 61.5% S)

Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 7 : 1.02 (Theorie = 7 : 1)

Versuch 25

Darstellung der Nonasulfandiphosphonsäure

1.14 g H₃PO₃S werden mit 1.5 g S₇Cl₂ umgesetzt und liefern nach der analogen Darstellungsmethode wie bei den anderen Sulfanphosphonsäuren etwa 2 g Ausbeute.

Analyse:

Einwaage für Schwefel: 328.2 mg, für Phosphor: 184.8 mg

BaSO₄ gefunden 1529.5 mg, dies entspricht 210.0 mg S

Mg₂P₂O₇ gefunden 89.6 mg, dies entspricht 24.95 mg P

Schwefelgehalt: gefunden 64.0% berechnet 64.2%

Phosphorgehalt: gefunden 13.5% berechnet 13.75%

Chlorwasserstoff: gefunden 350 mg (96 ml), berechnet 364.7 mg

Molekulargewichtsbestimmung:

Einwaage: 223.4 mg

Menge Lösungsmittel: 25 g Benzol

Depression: 0.109°C

Molekulargewicht: gefunden 420 berechnet 450.58

Versuch 26

Darstellung des Bariumsalzes der Nonasulfandiphosphonsäure

Die Darstellung gelang auf dem bisher beschriebenen Weg.

Analyse:

Einwaage: 60.5 mg

BaSO₄ gefunden 39.1 mg, dies entspricht 23.0 mg Ba

BaSO₄ gefunden +134.4 mg, dies entspricht 23.8 mg S

Mg₂P₂O₇ gefunden 18.53 mg, dies entspricht 5.15 mg P

Barium: gefunden 38.0% berechnet 38.1%

Schwefel: gefunden 39.4% berechnet 40.0%

Phosphor: gefunden 8.5% berechnet 8.58%

Atomverhältnis Ba:S:P = 0.168:0.744:0.166 = 2:9:2 (Theorie = 2:9:2)

Versuch 27

Sulfitabbau der Nonasulfandiphosphonsäure

Der Sulfitabbau lieferte folgendes Ergebnis:

Einwaage: 307.4 mg

Jod für Thiosulfat: 54.4 ml, dies entspricht 174.1 mg S

Jod für Sulfid: 13.2 ml, dies entspricht 21.1 mg S

Schwefel insgesamt gefunden: 195.2 mg, dies entspricht 63.5% S

(Theorie 64.2% S)

Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 8:0.97 (Theorie = 8:1)

Versuch 28

Cyanidabbau der Nonasulfandiphosphonsäure

Bei dem Cyanidabbau der Nonasulfandiphosphonsäure wurden folgende Werte erhalten:

Einwaage: 208.9 mg

Verbrauch: 37.1 ml 0.1n-AgNO₃-Lösung, dies entspricht 215.6 mg SCN oder
119.0 mg S

Jod für Sulfid: 9.1 ml, dies entspricht 14.5 mg S

Schwefel insgesamt gefunden: 133.5 mg, dies entspricht 63.9% S

(Theorie 64.2% S)

Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 8 : 0.98 (Theorie = 8 : 1)

Versuch 29

Darstellung der Dekasulfandiphosphonsäure

Die Umsetzung von 1.14 g $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$ mit 1.65 g S_8Cl_2 liefert nach den vorher erwähnten Verfahren eine Ausbeute von etwa 2 g.

Analyse:

Einwaage für Schwefel: 237.1 mg, für Phosphor: 217.2 mg

BaSO_4 gefunden 1149.5 mg, dies entspricht 157.7 mg S

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gefunden 98.9 mg, dies entspricht 27.55 mg P

Schwefelgehalt: gefunden 66.5% berechnet 66.6%

Phosphorgehalt: gefunden 12.7% berechnet 12.85%

Chlorwasserstoff: gefunden 347 mg (95 ml), berechnet 364.7 mg.

Molekulargewichtsbestimmung:

Einwaage: 274.5 mg

Menge Lösungsmittel: 25 g Benzol

Depression: 0.125°C

Molekulargewicht: gefunden 450 berechnet 482.4

Versuch 30

Darstellung des Bariumsalzes der Dekasulfandiphosphonsäure

Dieses Salz wird wie die anderen Bariumsalze gewonnen.

Analyse:

Einwaage: 54.5 mg

BaSO_4 gefunden 33.7 mg, dies entspricht 19.83 mg Ba

BaSO_4 gefunden +133.0 mg, dies entspricht 22.9 mg S

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gefunden 15.9 mg, dies entspricht 4.42 mg P

Barium: gefunden 36.4% berechnet 36.5%
Schwefel: gefunden 42.0% berechnet 42.7%
Phosphor: gefunden 8.1% berechnet 8.22%
Atomverhältnis Ba:S:P = 0.144:0.715:0.143 = 2:10:2 (Theorie = 2:10:2)

Versuch 31

Sulfitabbau der Dekasulfandiphosphonsäure

Es wurden folgende Werte erhalten:

Einwaage: 332.6 mg

Jod für Thiosulfat: 61.7 ml, dies entspricht 197.5 mg S

Jod für Sulfid: 13.75 ml, dies entspricht 22.0 mg S

Schwefel insgesamt gefunden: 219.5 mg, dies entspricht 66.2%
berechnet 66.6%

Atomverhältnis Thiosulfatschwefel zu Sulfidschwefel = 9:1 (Theorie = 9:1)

Versuch 32

Cyanidabbau der Dekasulfandiphosphonsäure

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Einwaage: 348.7 mg

Verbrauch: 64.9 ml 0.1n-AgNO₃-Lösung, dies entspricht 377 mg SCN oder
208.1 mg S

Jod für Sulfid: 14.0 ml, dies entspricht 22.4 mg S

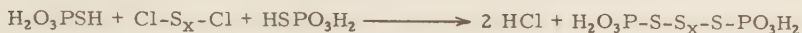
Schwefel insgesamt gefunden: 230.5 mg, dies entspricht 66.1% S
(Theorie 66.6% S)

Atomverhältnis Rhodanidschwefel zu Sulfidschwefel = 9:0.97 (Theorie = 9:1)

D. Zusammenfassung

Es war der Zweck vorliegender Arbeit, durch Umsetzung von Chlorsulfanen mit freier Monothiophosphorsäure zu der bisher unbekannten Klasse von Sulfandiphosphonsäuren zu gelangen.

Nach der allgemeinen Gleichung:

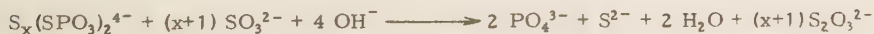


konnten tatsächlich folgende Glieder erhalten werden:

Trisulfan-diphosphonsäure	$\text{H}_2\text{P}_2\text{S}_3\text{O}_6$
Tetrasulfan-diphosphonsäure	$\text{H}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_6$
Pentasulfan-diphosphonsäure	$\text{H}_2\text{P}_2\text{S}_5\text{O}_6$
Hexasulfan-diphosphonsäure	$\text{H}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{O}_6$
Heptasulfan-diphosphonsäure	$\text{H}_2\text{P}_2\text{S}_7\text{O}_6$
Octasulfan-diphosphonsäure	$\text{H}_2\text{P}_2\text{S}_8\text{O}_6$
Nonasulfan-diphosphonsäure	$\text{H}_2\text{P}_2\text{S}_9\text{O}_6$
Dekasulfan-diphosphonsäure	$\text{H}_2\text{P}_2\text{S}_{10}\text{O}_6$

Diese Sulfandiphosphonsäuren lassen sich als bei Zimmertemperatur nur kurze Zeit beständige ölige Flüssigkeiten gewinnen, die bei tiefer Temperatur haltbar sind. Sie sind löslich in organischen Lösungsmitteln (in Äther fallen allerdings unlösliche Diätherate aus, von denen der Äther im Vakuum leicht entfernt werden kann), sowie in Wasser. Auch diese Lösungen sind bei Zimmertemperatur nur kurze Zeit beständig und zerfallen dann unter Schwefelabscheidung. Dagegen sind die aus wässrigen Lösungen gewonnenen Bariumsalze unter Luftausschluß beständig.

Daß es sich bei den neuen Säuren tatsächlich um Schwefelketten handelt, die an beiden Enden durch $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}$ -Gruppen abgesättigt sind, beweisen die Umsetzungen mit wässrigen Sulfit- und Cyanidlösungen. Es tritt dabei ein stufenweiser nucleophiler Abbau der Schwefelketten ein, wie es auch von anderen Sulfanderivaten her, durch Untersuchungen in unserem Arbeitskreis bekannt ist. Mit Sulfit reagieren die Säuren nach der allgemeinen Gleichung:



und mit Cyanid



Mit der Auffindung der Sulfandiphosphonsäuren wird überzeugend bewiesen, daß auch die Polythionsäuren tatsächlich echte Sulfanderivate sind und damit ihre Sonderstellung innerhalb der Chemie der Schwefelsäuren nicht verdienen.

E. Literaturverzeichnis

- 1) J.J. BERZELIUS, Ann. 46, 129 und 251 (1843).
- 2) H. ROSE, Pogg. Ann. 24, 312 (1843).
- 3) M.A. WURTZ, Ann. de Chim. et Phys. 20, 472 (1847).
- 4) A. MICHAELIS, Ber. 5, 5 (1872).
- 5) C. KUBIERSCHKY, J. prakt. Chem. (2), 31, 93 (1885).
- 6) E. GLATZEL, Z. anorg. Chem. 4, 1861 (1893).
- 7) E. ZINTL und A. BERTRAM, Z. anorg. Chem. 245, 16 (1940).
- 8) R. KLEMENT, Z. anorg. Chem. 253, 237 (1947).
- 9) L. MALATESTA, Gassetta Chim. Italiana 81, 596 (1951).
- 10) K. RESCH, Diplomarbeit Univ. München 1957.
- 11) F.J. RANKL, Dissertation München 1960.
- 12) M.A. WURTZ, Ann. Chim. Phys. (3), 20, 473 (1847).
- 13) BRAUER, Handbuch der präp. anorg. Chemie, 315 (1960).
- 14) F. FEHER und W. LAUE, Z. anorg. Chem. 288, 103 (1956).
- 15) F. FEHER, W. LAUE und G. WINKHAUS, Z. anorg. Chem. 288, 113 (1956).
- 16) F. FEHER und M. BAUDLER, Z. anorg. Chem. 253, 170 (1947).
- 17) F. FEHER und M. BAUDLER, Z. anorg. Chem. 254, 251 (1947).
- 18) J. BLOCH und F. HÖHN, Ber. 41, 1946 (1908).
- 19) J. BLOCH und F. HÖHN, Ber. 41, 1961 (1908).
- 20) J.H. WALTON und L.B. PARSONS, J. Am. Soc. 43, 2539 (1921).
- 21) F. FEHER, W. LAUE und J. KRAEMER, Z. Naturforsch. 7b, 574 (1952).
- 22) BRAUER, Handbuch der präp. anorg. Chemie, 336 (1960).
- 23) TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chem. S. 620.
- 24) F. FEHER und L. MEYER, Z. Naturforsch. 11b, 605 (1956).
- 25) F. FEHER und W. LAUE, Z. anorg. Chem. 287, 49 (1956).
- 26) F. FEHER und S. RISTIG, Z. anorg. Chem. 293, 307 (1958).
- 27) F. FEHER, W. LAUE und J. KRAEMER, Z. anorg. Chem. 281, 151 (1955).
- 28) F. FEHER und W. BAUDLER, Z. anorg. Chem. 267, 293 (1952).
- 29) H. BÖHME und E. SCHNEIDER, Chem. Ber. 76, 483 (1943).
- 30) F. FEHER, K. NAUSED und H. WEBER, Z. anorg. Chem. 290, 303 (1957).
- 31) TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chem. S. 620.

Lebenslauf

Am 26. November 1928 wurde ich als Sohn des Gastwirtes Armin Fäßler und seiner Ehefrau Maria, geb. Locher, in Immenstadt im Allgäu geboren. Dort besuchte ich die Volksschule und dann die Oberschule. Da nach 1945 die Immenstädter Schule abgebaut wurde, trat ich an die Oberrealschule Oberstdorf über und legte dort 1948 meine Reifeprüfung ab.

Im Sommer 1949 begann ich an der phil.-theol. Hochschule in Passau mit dem Chemiestudium. Vom Sommer 1950 bis Winter 1951 studierte ich an der phil. theol. Hochschule in Regensburg und legte dort 1951 das Diplom-Vorexamen ab. Im Sommer 1952 studierte ich an der Universität Innsbruck und im Winter 1952/53 an der Universität München. Im Sommer 1953 ging ich wieder an die phil.-theol. Hochschule in Regensburg. Dort studierte ich bis zum Sommer 1956. Im Sommer 1957 legte ich an der Universität München das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. Vom Herbst 1957 bis zum Sommer 1962 führte ich an dieser Universität unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Max Schmidt meine Diplom- und Doktorarbeit durch.

